### Nationalpark Kalkalpen Planungsabschnitt Ost

Karstforschungsprogramm - Proj. 1603 Karstdynamik im Nationalpark Kalkalpen Aufbereitung hydrologischer Meßdaten und hydrologische Zusatzarbeiten

Teil II, Band 1 (Text)

**Ralf Benischke** 

Jahresbericht 1998



### REPORT

# NATIONALPARK KALKALPEN PLANUNGSABSCHNITT OST

Froj. 1603 "Karstdynamik im Nationalpark Kalkalpen"

Aufbereitung hydrologischer Meßdaten

und hydrologische Zusatzarbeiten

Teil II Band 1: Text

Ralf BENISCHKE

INNOVATION aus TRADITION

## NATIONALPARK KALKALPEN PLANUNGSABSCHNITT OST

Karstforschungsprogramm -Proj. 1603 "Karstdynamik im Nationalpark Kalkalpen Aufbereitung hydrologischer Meßdaten und hydrologische Zusatzarbeiten

> Teil II Band 1: Text

Ralf BENISCHKE

#### Inhaltsverzeichnis

#### Text: Band 1

	SEITE
EINLEITUNG	1
DIE QUELLDATENBANK - STRUKTUR, PARAMETERUMFANG	3
HYDROCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN	8
METHODIK	8
ALLGEMEINES	
PROBENENTNAHME, VORBEHANDLUNG, TRANSPORT, LAGERUNG	9
FELDMESS- UND ANALYSENVERFAHREN	
KONTROLLVERFAHREN UND QUALITÄTSSICHERUNG	12
INTERNE QUALITĂTSSICHERUNG	12
EXTERNE QUALITÄTSSICHERUNG UND KONTROLLE	12
ERGEBNISSE DER QUALITÄTSKLASSIFIKATION VON ANALYSEN	
WASSERQUALITÄT NACH EU-RICHTLINIEN UND NATIONALEN GESETZEN	15
HYDROCHEMISCHE CHARAKTERISTIK VON QUELLEN UND QUELLGRUPPEN	
ALLGEMEINES	
WASSERTEMPERATUREN	
ELEKTRISCHE LEITFÄHIGKEIT	
pH-WERT	
REDOX-POTENTIAL	
GELÖSTER SAUERSTOFF UND SAUERSTOFF-SÄTTIGUNG	32
TRÜBUNG, ABFILTRIERBARE STOFFE	
SPEKTRALE ABSORPTIONSKOEFFIZIENTEN BEI 254NM, 285NM UND 436NM, DOC	
KATIONEN UND ANIONEN	
ALLGEMEINES	
ZUSAMMENHANG VON HYDROGENCARBONAT MIT CALCIUM- UND MAGNESIUM	
ZUSAMMENHANG VON SULFAT MIT CALCIUM- UND MAGNESIUM	
ZUSAMMENHANG ZWISCHEN NATRIUM, KALIUM UND CHLORID	44
ZUSAMMENHANG VON MAGNESIUM MIT HYDROGENCARBONAT	45
DIE TYPISIERUNG VON QUELLEN IM DUROV-DIAGRAMM	
SONSTIGE IONEN-ÂQUIVALENTVERHĂLTNISSE	
DAS CARBONAT-KOHLENSÄURE-GLEICHGEWICHT UND SÄTTIGUNGSZUSTÄNDE GEGENÜBER	
MINERALPHASEN	
QUELLEN AUS HASELGEBIRGE, GUTENSTEINER KALK UND REICHENHALLER SCHICHTEN	
QUELLEN AUS DEM WETTERSTEINKALK	
QUELLEN AUS OPPONTIZER SCHICHTEN	
QUELLEN AUS DEM HAUPTDOLOMIT	
QUELLEN AUS DEM DACHSTEINKALK	
QUELLEN AUS PLATTENKALKEN UND OBERRHÄTKALKEN	
QUELLEN AUS JURAKALKEN	
QUELLEN AUS HIERLATZKALK	
QUELLEN AUS SCHRAMBACHSCHICHTEN, OBERALMER SCHICHTEN UND TITHONKALKEN	
QUELLEN AUS GOSAU UND QUARTÄREN KONGLOMERATEN	
QUELLEN AUS MORÂNEN, HANGSCHUTT, ALLUVIUM UND UNKLASSIFIZIERTEN BEREICHEN	
ZUSAMMENFASSENDE DARSTELLUNG DER EINZELKORRELATIONEN	
DIE STEYERNQUELLE UND DIE QUELLE DES HINTEREN RETTENBACHES - EIN VERGLEICH	62
ISOTOPENHYDROLOGIE	64
ALLGEMEINES	64
DATENBASIS	64
METHODIK UND BEGRIFFSINVENTAR	67

DEUTERIUM UND SAUERSTOFF-18 IM NIEDERSCHLAG	7
TRITIUM IM NIEDERSCHLAG	
DEUTERIUM UND SAUERSTOFF-18 IN QUELLWÄSSERN	
TRITIUM IN QUELLWÄSSERN	7
LITERATUR UND UNTERLAGEN	79

#### Anhang: Band 2

ANHANG A:	HYDROCHEMIE - QUELLEN
A-1:	FELDPARAMETER UND HAUPTBESTANDTEILE
	FELDPARAMETER UND ÄQUIVALENTKONZENTRATIONEN
A-3	FELDPARAMETER UND IONEN-ÄQUIVALENTVERHÄLTNISSE
	FELDPARAMETER UND IONENBILANZ
A-5	FELDPARAMETER UND LEITFÄHIGKEITSPLAUSIBILITÄT
A-6	
A-7	PHYSIKALISCHE UND CHEMISCHE PARAMETER - RICHTZAHLEN,
.,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	ZULÄSSIGE HÖCHSTKONZENTRATIONEN UND SCHWELLENWERTE
A-8	TYPISIERUNG, IONENVERHÄLTNISSE, SÄTTIGUNGSINDIZES
ANHANG B:	ISOTOPENHYDROLOGIE - QUELLEN
B-1:	ISOTOPENGEHALTE VON QUELLWÄSSERN
B-2:	ISOTOPENGEHALTE IM NIEDERSCHLAG
B-3:	ISOTOPENGEHALTE BEI AUSGEWÄHLTEN QUELLEN
	UND IM NIEDERSCHLAG, EINZELAUSWERTUNGEN

#### EINLEITUNG

Im Rahmen des Karstforschungsprogrammes

#### Karstdynamik im Nationalpark Kalkalpen, Projekt 1603

wurde das Institut für Hydrogeologie & Geothermie der JOANNEUM RESEARCH, Forschungsgesellschaft m.b.H., mit Werkvertrag vom 01.07.1996 (GZ. 1603-8.2./96) durch den Verein Nationalpark Kalkalpen, Obergrünburg 340, A-4592 Leonstein, unter dem Titel "Fachspezifische Kontrolle und Interpretation von Meßdaten, laufende Beratung und konzeptive Mitarbeit an Probenkampagnen und Gesamtberichten" beauftragt, folgende Bearbeitungen und Auswertungen durchzuführen:

- Fortsetzung der fachlichen Sichtung und Kontrolle, statistische bzw. regionale Interpretation der Daten der 1996 laufenden hydrologischen Meßkampagnen an Karstquellen. Laufendes "Controlling" von Probennahme, Datenmanagement und Laboranalytik mit allfälligen Abänderungs- oder Verbesserungsvorschlägen, insbesondere für die Teilprojekte 7.1. Monitoring, 7.2. Ereigniskampagne und 7.4. Zusatzanalytik. Vorschläge für weitere, für das Karstprogramm zielführende Parameter sollen weiterhin erstellt und durch Probenvermittlung evaluiert werden.
- Fachliche Begleitung und Beratung für Teilaspekte der Projekte 5.2. Bodenklima und Bodenwasserhaushalt,
   7.2. Ereigniskampagne,
   7.5. Mikrobiologie Karstquellen,
   7.6. Limnologie Karstquellen und 11.
   Markierungsversuch, sowie für Aspekte der Teilprojekte
   7.7. DKM und
   8.1. Abflußmessungen. Fachliche Beratung des Labors des Nationalpark Forschungszentrums Molln auf Basis der Erfahrungen aus der Zertifizierung nach ISO 9001.

Weiters wurde das Institut für Hydrogeologie & Geothermie der JOANNEUM RESEARCH, Forschungsgesellschaft m.b.H., mit Werkvertrag vom 29.07.1997 (GZ. 1603-8.2./97) durch die Nationalpark O.ö. Kalkalpen Ges.m.b.H. Molln, Obergrünburg 340, A-4592 Leonstein, unter dem Titel "Fachspezifische Kontrolle und Interpretation von Meßdaten, laufende Beratung und konzeptive Mitarbeit an Probenkampagnen und Gesamtbericht" beauftragt, folgende Bearbeitungen und Auswertungen durchzuführen:

- Fortsetzung der fachlichen Sichtung, Beurteilung und interpretativen Aufbereitung der 1997 laufenden Meßkampagnen an Karstquellen: "Controlling" von Probennahme, Datenmanagement und Laboranalytik insbesondere für die Teilprojekte 7.1. Monitoring, 7.2. Ereigniskampagnen und 7.4. Zusatzanalytik. Fachliche Beratung des NPK-Labors.
- Fachliche Begleitung und Beratung für hydrogeologisch-hydrochemische Aspekte der übrigen Teilprojekte des Karstprogrammes insbesondere für 1603/11. Markierungsversuch im Falle der Durchführung.
- Aufbereitung, Auswertung und Interpretation der bislang vorliegenden isotopenanalytischen Meßwerte, Erstellung von Vorschlägen, welche Meßstellen weiterhin auf Isotope beprobt werden bzw. noch in das Programm integriert werden sollten.
- · Mitarbeit am Endbericht Karstprogramm 1994-1997, Mitentwicklung eines Konzeptes zur Forstschreibung.

Der vorliegende gemeinsame Bericht über die Ergebnisse der obengenannten Aufträge behandelt einerseits die weitere Evaluierung der vorhandenen Analysendaten des Jahres 1996 und des Jahres 1997 andererseits die regional bezogene Auswertung und Interpretation aller bisher durchgeführten hydrochemischen und isotopenhydrologischen Analysen. Die beratenden Aspekte der Aufträge wurden sowohl in Arbeitsgesprächen als auch in entsprechenden Hinweisen im gegenständlichen Bericht behandelt.

Der vorliegende Bericht stellt die Fortsetzung der unter dem Titel

#### Nationalpark Kalkalpen, Planungsabschnitt Ost, Karstforschungsprogramm Projekt 1603

"Karstdynamik im Nationalpark Kalkalpen"

Aufbereitung hydrologischer Meßdaten und hydrologische Zusatzarheiten, Teil I

Graz 1996

fertiggestellten Auswertung dar.

Während im Teil I das Schwergewicht der Arbeit darauf lag, aus den zahlreichen bis dahin nicht einheitlich strukturierten Datenbeständen eine Übersicht zu gewinnen und die Daten nach einheitlichen Gesichtspunkten zu bewerten, konnte für den nunmehr vorliegenden Teil auf eine einheitlich aufgebaute Datenbank zurückgegriffen werden.

Das für eine Evaluierung notwendige Rohdatenmaterial mit eindeutiger Zuordnung zu identifizierbaren Meßstellen konnte mit dieser Datenbank weitgehend erreicht werden. Nichteindeutige Zuordnungen von Meßstellen innerhalb des verwendeten Flußnummernsystems, im Laufe der Zeit geänderte Feldbezeichnungen von Meßstellen und Diskrepanzen in einzelnen Berechnungsvorgängen wurden von Laborseite in Absprache mit der Forschungskoordination soweit wie möglich korrigiert. Verbleibende Unsicherheiten betreffen noch einige Altdaten, die aus diesem Grunde in eigenen Datenbanktabellen gespeichert wurden.

Im folgenden soll versucht werden, die Struktur des vorhandenen Datenbestandes und diesen selbst, gegliedert nach hydrochemischen und isotopenhydrologischen Untersuchungen, nach analytischer Relevanz und nach seiner Verwendbarkeit für den weiteren Ablauf der Auswertung zu bewerten und die Ergebnisse der externen Qualitätskontrolle in Übersichtsauswertungen darzustellen. In einem weiteren Schritt werden unter hydrogeologischen Gesichtspunkten statistische Grundauswertungen der hydrochemischen und isotopenhydrologischen Daten durchgeführt.

#### Die Quelldatenbank - Struktur, Parameterumfang

Die schon im Bericht zum Teil I geforderte Quelldatenbank wurde nunmehr unter MS-ACCESS durch das Forschungszentrum Molln (Ing. E. PRÖLL) realisiert und besteht aus mehreren Primär-Tabellen, welche ursprünglich durch direkte Übernahme aus bestehenden MS-EXCEL-Tabellen erstellt wurden. Der Parameterumfang ist aus den untenstehenden Übersichtstabellen (Tab. 1 u. 2) zu entnehmen. Weiters sind in der Datenbank auch Abfrage-Tabellen und Eingabemasken für verschiedene Zwecke implementiert. Die Abfrage-Tabellen können als temporäre Tabellen bezeichnet werden, weil sie nur das Ergebnis einer aktuellen Abfrage nach einzelnen Parametern aus den Primärtabellen darstellen. Ihre permanente Speicherung ist nicht unbedingt notwendig. Zur Erleichterung der Dateneingabe und zum Erhalt der Konsistenz erfolgt die Übernahme gemessener Feld- oder Laborparameter über eigens erstellte Eingabemasken (als Formulare bezeichnet), womit sichergestellt werden kann, daß ein Mitarbeiter, der nicht gerade Datenbankadministrator ist, nur jene Eingaben durchführen kann, zu denen er berechtigt ist.

Mit Datum (20.03.1998) der Übermittlung zur Auswertung waren in der Datenbank (QUELLDAT.MDB) folgende Primärtabellen enthalten (Tab. 1).

Tab. 1:	Übersicht über die P	rimärtabellen der (	Quelldatenbank (	OUELLDAT MDR)
4 40. 41	COCIDICITE MOCI WILL	I MININTERPORTURE !	NICHTAGE CITATION !	DULLEDAL.MDU.

PRIMÄRTABELLEN	Datensätze Anzahl	Parameter- anzahl	Erläuterung
Analysen 1	1112	34	Gesamtbestand von Analysen mehr- mals beprobter Quellen
Analysen 2	569	9	Gesamtbestand von später nicht weiter- geführter Analysen von Einzel- parametern
Ereignis	87	2	Übersicht über die Beprobungstermine
Erklärung: Beobachtungsstatus	5	2	Art der Quellbeobachtung (z.B. Ereignis-, Einzel- oder Monitoring- beprobung
Erklärung: Geologie	41	2	Schichtbestand (Stratigraphie der geologischen Einheiten)
Erklärung: Quellgeologie	13	2	Quelltyp
Geologie	1567	2	Zuordnung von Gesteinseinheiten zu den GIS-IDs.
Quellenstamm	1307	19	Stammdaten (unveränderliche Daten der Meßstellen)
Quellenstamm: Aufnahmedaten	1211	16	Stamm- u. sonstige Altdaten (aus der Erstaufnahme)

Die genaue Übersicht der in den einzelnen Tabellen verwendeten Parameter ist der Tab. 2 zu entnehmen.

Tab. 2: Parameterübersicht für die Tabellen der Quelldatenbank. " ✓ " = Eintragung vorhanden.

Parameter	Beschreibung	Meß- einheit	Daten- typ	Tabelle Analysen 1	Tabelle Analysen 2	Tabelle Ereignis	Tabelle Quellen- stamm	Tabelle Quellen- stamm: Aufnahme- daten
GIS_ID	GIS-Nummer, Primärschlüssel	_	Text	1	1		1	1
Datum	Entnahmedatum	_	Datum	1	1	1		
Uhrzeit	Entnahmeuhrzeit	_	Zeit	1	1			
Aussehen	Optischer Eindruck der Quellwasserprobe	_	Text	1				
Bemerkung	zur Entnahme, zur Quelle	_	Text	1				
Q	Schüttung	Vs	Zahl	1				1
Ermittlung	Art der Schüttungs- messung		Text	1				
LF	Elektrische Leitfähigkeit	μS/cm; 25°C	Zahi	1				1
Т	Wassertemperatur	°C	Zahl	1				1
pH	pH-Wert		Zahi	1				1
Redox	Redoxpotential	mV	Zahl	1				
O2 mg/l	Gelöster Sauerstoff	mg/l	Zahl	1				
02 %	Sauerstoffsättigung	%	Zahl	1				
Trübung	Trübungseinheit		Zahl	1				
SAK 254 nm	Spektraler Absorptions- koeffizient b. 254 nm	m <sup>-1</sup>	Zahl	1				
SAK 285 nm	Spektraler Absorptions- koeffizient b. 285 nm	m <sup>-1</sup>	Zahl	1				
SAK 436 nm	Spektraler Absorptions- koeffizient b. 436 nm	m-1	Zahl	1				
Mg	Magnesium	mg/l	Zahl	1				1
Ca	Calcium	mg/l	Zahi	1				1
Na	Natrium	mg/l	Zahl	1				
К	Kalium	mg/I	Zahl	1				
CI	Chlorid	mg/l	Zahl	1				
NO3	Nitrat	mg/l	Zahl	1				
SO4	Sulfat	mg/l	Zahl	1				
Säurekapazität	Säurekapazität aus Endpunkttitration b. pH 4.3	mmol/l	Zahl	1				
Gesamtharte	Gesamthärte aus Titration	mmol/I	Zahl		1			1
NH4	Ammonium	mg/l	Zahl		1			
PO4	Orthophosphat	mg/l	Zahl		1			
P	Gesamtphosphor	mg/l	Zahl		1			
NO2	Nitrit	mg/l	Zahl		1			
KMnO4-Verbrauch	Kalium-Permanganat- Verbrauch	mg/l	Zahi		1			
Trockenrückstand mg/10l	Trocknungsrückstand der Quellwasserprobe	mg/10I	Zahl	1				
Schwebstoffe mg/l	Abfiltrierbare Stoffe	mg/l	Zahl	1				
DOC	Gelöster org. Kohlenstoff	mg/l	Zahl	1				

Parameter	Beschreibung	Meß- einheit	Daten -typ	Tabelle Analysen 1	Tabelle Analysen 2	Tabelle Ereignis	Tabelle Quellen- stamm	Tabelle Quellen- stamm: Aufnahme- daten
KBE (22°C)	Keimbildende Einheiten bei 22 °C, Gesamtkeimzahl	Anzahl	Zahl	1				
Verflüssigende Keime	Anzahl d. verflüssigen- den Keime der KBE	Anzahl	Zahl	1				
Enterokokken		Anzahi	Zahl	1				
Coliforme Keirne		Anzahl	Zahl	1				
E. Coli	Escherichia coli	Anzahl	Zahl					
Andere Keime	Andere Keime, Bemerkungen	_	Text	1				
Ereignis	Meßtourbezeichnung	-	Text			1		
Flußverzeichnis	Flußverzeichnis- nummer n. hydrograph. Flächenverzeichnis	_	Text				1	
Kurzname (Monitoring)	Kurzbezeichnung d. Quelle für Monitoring	_					1	
Namen (Feldaufnahme)	Namen (Synonyma) aus der Feldaufnahme	Ī					1	
Gebiet	Landschaftliche Groß- einheit (Gebirgsgruppe)	_					1	
Probenstelle	Ortsbeschreibung der Quelle	-					1	
Einzugsgebiet	Gewässer it. Hydrographie	_					1	
Seehöhe	0. A.	m	Zahl				1	
Aufnahmedatum	Datum der Erstaufnahme	_	Datum				1	
Quellart		_	Text				1	
Quellmorphologie	Morpholog. Erschei- nungsbild d. Quelle	_	Text				1	
Queligeologie	Geologisch-strukturelle Interpretation des Quellaustrittes	-	Text				1	
Schüttungs-klasse	Anschätzung der mittleren Schüttung (7 Klassen)	_	Text				1	
Geologie	Geolog. Beschreibung der Quetle	_	Text				1	
Geologie_ Festgestein	Festgesteinsaquifer	_	Text				1	
Geologie_ Lockergestein	Lockergesteinsaquifer	-	Text				1	
Anmerkung	Kurzbeschreibung des Quellaustrittes, Hinweise	_	Text				1	
Nutzung		_	Text				1	
Beobachtungs- status	Aktueller Beobach- tungsstatus in Meßkampagnen, Stand: 14.10.1996	_	Text				1	
Wetterlage	Wetterlage b. Erstauf- nahme	-	Text					1
Hydlage	Hydrologische Lage bei Erstaufnahme	-	Text					1

Parameter	Beschreibung	Meß- einheit	Daten -typ	Tabelle Analysen 1	Tabelle Analysen 2	Tabelle Ereignis	Tabelle Quellen- stamm	Tabelle Quellen- stamm: Aufnahme- daten
WEIT_MESS	Kennung, ob an der Quelle weitergemessen wird	-	Text					1
LT		_	Text					1
ERRC Monitoring Beginn	Monitoring seit (Jahr)	_	Text Text					1
Monitoring Ende	Monitoring bis (Jahr)	_	Text					1
QDOK	Hinweis auf Bericht der Quelldokumentation	-	Text					1

Die Begründung, warum eine Trennung in die Tabellen Analysen 1 und Analysen 2 erfolgt ist, liegt darin, daß z.B. Daten, die an einzelnen Quellen nur einmal erhoben worden sind, oder Quellen, die nur ein einziges Mal beprobt worden sind, nicht in der Tabelle der Monitoring-Quellen gespeichert werden sollten, da ansonsten "Rumpfdaten" mitgeschleppt werden müßten, die keine Aktualität aufweisen bzw. die nicht ergänzt werden. Es wurden daher die Parameter Ammonium, Nitrit, Phosphor-Spezies und KMnO<sub>4</sub>-Verbrauch in eine eigene Tabelle (Analysen 2) ausgelagert. Bei unsicheren Datensätzen aus der Zeit der Erstaufnahme, wo nur von einzelnen Quellen Analysen vorliegen, oder wo aus heutiger Sicht "Nicht-Standard-Analysen" (z.B. Gesamthärte-Titration) durchgeführt wurden, erfolgte ebenfalls eine Trennung und eine Zusammenfassung in der Tabelle Quellenstamm- Erstaufnahme. Diese Daten sollten nur nach eingehender Konsistenz- und Plausibilitätsprüfung mit den übrigen Daten zusammengeführt werden. War der verfügbare Datenbestand einmal in die Datenbank importiert, so war der nächste Schritt eine Überprüfung auf Inkonsistenzen in der Zuordnung von Datensätzen zu bestimmten Meßstellen. Da der Aufbau einer Datenbank mit der erfolgten Aufnahme von Altdatenbeständen nicht abgeschlossen ist und diese ursprünglich nicht mit dem Ziel einer Eingliederung in eine Datenbank erhoben worden sind, ist mit fehlerhaften Datensätzen bzw. mit Mehrdeutigkeiten in Einzelfällen zu rechnen. Die Aufgabe des Datenbankadministrators liegt daher auch darin, die genannten Mängel auszuschalten.

Aus dem nunmehr vorliegenden Aufbau zeigt sich, daß insgesamt schon eine recht gute Übersicht über die vorhandenen hydrochemischen Daten vorliegt. Im folgenden werden einige Anregungen zusammengestellt, welche zu einer weiteren Vereinheitlichung und Straffung der Datenbankstruktur beitragen sollten:

 Konsequente laufende Überprüfung und Ergänzung der vergebenen GIS-IDs, Quellnamen, Kurzbezeichnungen und Codes nach dem Flußnummernverzeichnis. Die Codes nach dem Flußnummernverzeichnis sollten für jede Meßstelle eindeutig sein. Dies ergibt zwar eine gewisse Redundanz der Information, hat aber auf der anderen Seite den Vorteil, daß mit hydrographisch eindeutigen Bezeichnungen gearbeitet werden kann. Darüber hinaus ist

- damit die orographische Einzugsgebietsinformation verknüpft, die bezüglich ihrer hierarchischen Bedeutung weiter aufgelöst werden kann.
- Schrittweise Durchforstung der Tabelle Quellenstamm-Erstaufnahme auf Datensätze, die in die Tabelle Quellenstamm übergeführt werden können.
- Die bei der Quellenaufnahme vorgenommene Vergabe der geologischen Charakteristika erfolgte ursprünglich durch Aneinanderreihung von Codenamen der Gesteinseinheiten, die per Trennzeichen voneinander unterscheidbar waren. Diese Information wurde auch in die Tabelle Quellenstamm übernommen und danach eine Tabelle Geologie geschaffen mit der Zuordnung einer GIS\_ID zu einer einzigen geologischen Einheit. Dies führte dazu, daß die Zahl der Datensätze dadurch größer ist als beim eigentlichen Quellenstamm.
- Die geologischen Informationen in der Tabelle Quellenstamm sollten nach einheitlichen Kriterien aufgebaut werden, da es derzeit ein Feld Geologie mit der Auflistung aller für diese Quelle zutreffenden Gesteinscodes gibt, daraus die Aufgliederung in ein Feld Geologie\_Festgestein und ein Feld Geologie\_Lockergestein. Neben der Kenntnis, ob Festgestein und/oder Lockergestein beim Austritt vorliegt, wäre aus hydrogeologischer Sicht neben dem Quelltyp auch eine Information über die weiteren geologischen Austrittsursachen bzw. über den geologischen Aufbau des Aquifers nützlich. Dies könnte z.B. durch Einführung von Feldern wie "Gestein unmittelhar oberhalb des Austrittes" und "Gestein unmittelbar unterhalb des Austrittes" bzw. "Gestein des Aquifers" erfolgen. Auf jeden Fall erscheint eine eingehendere Diskussion zur Klassifikation notwendig.
- In der Tabelle Quellenstamm giht es das Datenfeld Quellart, das einer Zusammenfassung der in derselben Tabelle vorkommenden Felder Quellmorphologie und Quellgeologie entspricht, bzw. sich im Bedeutungsinhalt mit diesen überschneidet. Auch hier wären weitere Überlegungen zur Klassifikation notwendig und allenfalls überflüssige Datenfelder aufzulassen.
- Weiters tritt in der Tabelle Quellenstamm das Datenfeld Einzugsgebiet auf, welches aber bei konsistenter Vergabe der Flußnummerncodes aus diesen einschließlich seiner hierarchischen Stellung abgeleitet werden kann. So könnte etwa eine neue Tabelle Einzugsgebiet erstellt werden, die die Einzugsgebietsnummern und ihre Hierarchie beinhaltet.
- In der Datenhank treten auch Tabellen auf, die reine Erklärungen zu bestimmten Parametern darstellen. Diese Erklärung müßten auch für andere Parameter durchgeführt werden und in der Datenbank gespeichert werden (z.B. die Schüttungs- und die Nutzungsklassifikation).

#### HYDROCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN

#### METHODIK

#### ALLGEMEINES

Zum Ablauf der hydrochemischen Untersuchungen und über ihre Einbindung in das Karstforschungsprogramm sei auf den Bericht zum Teil I (R. BENISCHKE, 1996:5f) verwiesen. Was die Meß- und Analysenmethoden anbelangt, wurde mittlererweile begonnen, diese übersichtlich in einem Laborhandbuch (E. PRÖLL, 1996) in Form von Standardarbeitsanweisungen (= Kennung SAA), als Übersichtslisten und Formulare (= L), als Kalibrierund Meßanweisungen (= KA) mit Gerätestammblättern (= GB) und mit Kalibrierprotokollen (=KP) zusammenzufassen. Derzeit sind vor allem die Feldmeßmethoden dokumentiert, Erweiterungen und Ergänzungen erfolgen laufend. Die Konzeption des Laborhandbuches ist übersichtlich und für den jeweiligen Bearbeiter verständlich gehalten, sodaß Arbeitsvorschriften einerseits nachvollziehbar gestaltet sind andererseits der "Lebenslauf" eines Meßgerätes oder der Ablauf einer Messung nachvollziehbar ist. Für die konkreten Probenentnahmetermine wurde die Gliederung nach Meßkampagnen unterschiedlicher Zielsetzung beibehalten (Tab. 3), was in Anbetracht der begrenzten personellen und finanziellen Ressourcen, wohl das Maximum des bis dahin Machbaren darstellt.

Tab. 3: Übersicht über die zeitliche Verteilung der Entnahmetouren; es zeigt sich, daß allein für die offiziellen Entnahmetermine durch ein jeweils wechselnd zusammengesetztes Meßteam bisher insgesamt 88 Tage vollständig im Gelände zugebracht worden sind.

Jahr	Einzelbeprobung ausgewählter Quellen	Karstquellen- monitoring (je 4 Touren)	Schneeschmelze	Hochwasser	Regen	Summe Termine
1991	3 Tage					3
1992	4 Tage					4
1993	7 Tage					7
1994		13 Tage				13
1995		12 Tage				12
1996	1 Tag	16 Tage	4 Tage		5 Tage	26
1997	1 Tag	10 Tage	5 Tage	7 Tage		23
Gesamt	16 Tage	51 Tage	9 Tage	7 Tage	5 Tage	88

Aus hydrogeologischen Erwägungen darf aber trotz der dokumentierten intensiven Geländetätigkeiten nicht unerwähnt bleiben, daß z.B. eine Ereignisbeprobung an einer Einzelquelle zwar eine verbesserte Kenntnis über deren Verhalten während des Ereignisses bringt, das Entnahmeintervall bei manueller Beprobung aber für die Erfassung der vollen Dynamik letztlich zu grob ist. Weiters zeigt sich, daß die Gesamtbeobachtungszeit für ein

Ereignis ausgedehnt werden müßte, um eine fundierte Beurteilung des Stellenwertes dieses Ereignisses innerhalb einer Reihe von "Vor-Ereignis- und Nach-Ereignis-Zuständen" zu erhalten. Eine derartige Beobachtungsmethodik kann letztlich nur durch ein "Online-Monitoring" sinnvoll angewendet werden, bei dem charakteristische Parameter über einen längeren Zeitraum aufgezeichnet werden. Einen Ansatz in diese Richtung, der in Zukunft mit Schwergewicht zu verfolgen wäre, würde das DKM-Netz ("Digitales Karstquellen-Monitoring") darstellen, das schon in der Beginnphase des Karstforschungsprogrammes geplant wurde. Die bisherigen DKM-Daten, d.h. auch diese Daten, die nur durch den temporären Aufbau von Online-Meßstationen gewonnen worden sind, stellen dabei eine wertvolle Basis für künftige Planungen dar, nicht zuletzt auch durch das Sammeln von Erfahrungen mit diesen Einrichtungen insbesondere im Hinblick auf eine brauchbare, geländetaugliche technische Konzeption. Da die Errichtung und der Betrieb von DKM-Stationen einen gewissen finanziellen Aufwand darstellt, der je nach Ausbaugrad der Station erheblich steigen kann, ist eine Auswahl von Quellen für diesen Zweck sehr sorgfältig zu treffen. Vor allem ist zu berücksichtigen, daß Meßsonden regelmäßig gewartet bzw. kalibriert werden müssen. Die Wartung betrifft auch sog. "unproblematische" Sonden wie Leitfähgikeitsund Temperaturfühler, die von unerwünschten sich im Laufe der Zeit anlegenden Überzügen gereinigt werden müssen.

In diesem Sinne sollte die Planung der Meßkampagnen für die Folgejahre auch unter dem Gesichtspunkt eines DKM-Ausbaues bei gleichzeitiger Reduktion der Beprobung und Analytik nicht oder weniger repräsentativer Quellen durchgeführt werden.

#### PROBENENTNAHME, VORBEHANDLUNG, TRANSPORT, LAGERUNG

Die im Teil I der Auswertung dargestellte Methodik zum Thema Probenentnahme, Probenvorbehandlung, Probentransport und -lagerung (s.d. S.8 bzw. Laborhandbuch: SAA-002) wurde beibehalten und nach Auskunft des Forschungszentrums Molln wie folgt vorgegangen:

- · Entnahme der Proben in PE-Flaschen,
- 250 ml f
  ür die Kationenbestimmung (0.45μ-filtriert [SAA-006], anges
  äuert auf pH 2),
- 250 ml für die Gesamthärte-Titration (unbehandelt),
- 500 ml f
  ür die Bestimmung der Anionen und der S
  äurekapazit
  ät (unbehandelt).

Eine weitere Vorbehandlung oder Konservierung der Proben im Gelände wurde nicht durchgeführt. Der Transport erfolgte in Kühltaschen und im Labor wurden die Proben bis zur tatsächlichen Analyse bei 4 °C im Kühlschrank gelagert oder tiefgefroren.

#### FELDMESS- UND ANALYSENVERFAHREN

#### Feldmeßverfahren

Die für die Quellenaufnahme und für die Monitoring- bzw. Intensivmeßkampagnen angewendeten Feldmeßverfahren entsprechen den in H. HASEKE (1995a:8; 1995c:9) beschriebenen und haben sich im wesentlichen nicht geändert. Im folgenden werden angewendete Verfahren, bei denen es Ergänzungen oder Änderungen gegeben hat, in einer Übersicht dokumentiert. Weitere Labor-Analysenverfahren, ohne wesentliche Änderung, insbesondere für die Bestimmung der Kationen und Anionen, wurden sehon früher besprochen und sind den Berichten zum Karstquellen-Monitoring (H. HASEKE 1995a: Anh. A; H. HASEKE 1995c: Anh. A) bzw. dem Bericht zum Teil I (R. BENISCHKE, 1996) zu entnehmen.

Derzeit keine ÖNORM für Quellmessungen vorhanden, Schüttung:

Laborhandhuch: SAA-012

ermittelt nach unterschiedlichen Meßmethoden (nach Messungen durch den Hydrographischen Dienst des Landes Oberösterreich, durch Pegelablesungen) oder Angabe aufgrund von Schätzungen.

Elektrische Leitfähigkeit: Derzeit gültige Norm: ÖNORM EN 27888 (01.12.1993),

Laborhandbuch: SAA-007.

Messungen durchgeführt mit WTW-Leitfähigkeitsgeräten (LF 96 und LF 318; vgl. Bericht Teil I). Die Kalibrationen erfolgten vierteljährlich und wurden dokumentiert.

Derzeit gültige Norm: ÖNORM M 6616 (01.03.1994), Wassertemperatur:

Laborhandbuch: SAA-008.

Messungen durchgeführt mit WTW-Leitfähigkeitsgeräten (vgl. Bericht Teil I) mit Rückführung auf amtlich geeichtes Laborglasthermometer.

Derzeit gültige Norm: ÖNORM M 6244 (NV 01.89), pH-Wert:

Laborhandbuch: SAA-009.

Messungen durchgeführt mit WTW-pH-Meßgeräten (pH 96 und pH 320; vgl. Bericht Teil I). Die Kalibration erfolgt am Beginn einer durch das Labor oder Beginn Meßkampagne Verwendungstages, bzw. im Gelände nach Notwendigkeit. Die Kalibrationen im Labor sind dokumentiert, die Nachkalibrationen im

Gelände nur selten.

Redox-Potential: Derzeit gültige Norm: DIN 38404-Teil 6 (1997),

Laborhandbuch: SAA-010.

Messungen durchgeführt mit WTW-pH-Meßgeräten (pH 96 oder pH

320) mit Ingold-Redoxelektrode (Pt4805/S7).

Gelöster Sauerstoff: Derzeit gültige Norm: ÖNORM EN 25814 (Oktober 1992),

Laborhandbuch: SAA-011,

Messungen durchgeführt mit WTW-Sauerstoff-Meßgeräten (Oxi 96

und Oxi 320), zusätzliches Notieren der Sauerstoff-Sättigung. Die jeweils vor Ort im Gelände durchgeführte Kalibration wurde nicht weiter dokumentiert.

#### Laboranalysenverfahren

Trühung:

Derzeit gültige Norm: ÖNORM EN 27027 (1.4.1994),

Laborhandbuch: SAA-020.

Messungen durchgeführt mit Trübungsmeßgerät im Labor.

Spektraler Absorptionskoeffizient bei 254 nm: Ist äquivalent mit der Bestimmung der

Absorption im Bereich der UV-Strahlung.

Derzeit gültige Norm: ÖNORM EN 27027 (1.4.1994),

Laborhandbuch: SAA-019,

Messung mit Labor-Photometer (vgl. Bericht Teil I).

Spektraler Absorptionskoeffizient bei 285 nm: Keine Norm vorhanden,

Laborhandbuch: SAA-019,

Messungen durchgeführt mit Labor-Photometer (vgl. Bericht Teil I). Die Bestimmung erfolgt zusätzlich zu den übrigen spektralen Absorptionskoeffzienten, da bei dieser Wellenlänge Huminsubstzanzen ebenfalls absorbieren und damit auf einfache Weise ein weiterer Kennwert für limnologische Untersuchungen gewonnen werden kann.

Spektraler Absorptionskoeffizient bei 436 nm: Ist äquivalent mit der Bestimmung der Färbung.

Derzeit gültige Norm EN ISO 7887 (Fehruar 1995) bzw. gleichwertig DIN 38404 Teil 1 (Dezember 1994), welche die Bestimmungen der EN ISO 7887 übernimmt.

Laborhandbuch: SAA-019,

Messungen durchgeführt mit Labor-Photometer (vgl. Bericht Teil I).

Abdampfrückstand:

In der Quelldatenhank wurde in Tabelle 1 bei einigen Quellen auch der Trockenrückstand analysiert und in der Einheit [mg/101] angegeben. Es handelt sich dabei um insgesamt 32 Bestimmungen Quellwasserproben des Jahres 1995. Weder davor noch danach wurde diese Bestimmung durchgeführt. Abgesehen von der normgerechten Angabe in [mg/101] konnte für die noch vor der Neuübernahme des Labors gewonnenen Daten keine Verfahrensdokumentation vorgefunden werden. Darüber hinaus korrespondiert der angegebene Trockenrückstand weder plausibel mit der gemessenen Leitfähigkeit noch mit der Berechnung des Gesamtlösungsinhaltes aus der Analyse. Als Faustregel gilt normalerweise, daß die Summe aus Trockenrückstand und dem halben Hydrogenearbonatgehalt in mg/l annähernd dem Gesamtlösungsinhalt entsprechen sollte. Bei den vorhandenen Werten ist dies nicht der Fall, sondern treten Differenzen auf, die etwa 54-72 % des Wertes des Gesamtlösungsinhaltes ausmachen. Aus diesem Grunde werden diese Daten in der weiteren Auswertung nicht berücksichtigt und es ist zu empfehlen, sie aus der Quelldatenbank zu entfernen (vgl. Anhang A-6).

12

Abfiltrierbare Stoffe: Derzeit gültige Norm: ÖNORM M 6274 (September 1985), äquivalent

DIN 38409 Teil 2 (März 1987), Laborhandbuch: SAA-015

Die Bestimmungen erfolgen unter Verwendung von Glasfaserfiltern.

Sie sind in den Tabellen kurz als Schwebstoffe bezeichnet.

Um eine Überfrachtung der Quelldatenbank mit nicht unmittelbar zu Quellen gehörenden Daten zu vermeiden, wurden Informationen über die verwendeten Meßverfahren nicht in die Datenbank aufgenommen. Diese Kenndaten sind den im Labor aufliegenden Verfahrensdokumentationen bzw. dem Laborhandbuch zu entnehmen. Die bei älteren Analysen zum Teil noch üblich gewesene Titrationsmethode für die Gesamthärtebestimmung bzw. für die Bestimmung von Calcium und die nachfolgende Berechnung des Magnesiums aus der Differenz von Gesamthärte und Calcium wurde zugunsten der moderneren ionenchromatographischen Methode aufgegeben. Als einzige titrimetrische Methode verblieb die Bestimmung der Säurekapazität mit Endpunktskontrolle bei pH 4.3.

#### KONTROLLVERFAHREN UND QUALITÄTSSICHERUNG

#### INTERNE QUALITÄTSSICHERUNG

Die interne Qualitätssicherung erfolgte entsprechend den Vorschriften des laboreigenen Handbuches über Standardarbeitsanweisungen und für die Feldmeßgeräte durch regelmäßige laborinterne Kalibrierung und Kontrollmessungen.

Für die Bewertung der Analysen der Jahre 1996 und 1997 wurden zugleich mit den Ergebnissen der Wasseranalysen auch die **Durchführungs-Dokumentationen** zu den Meßkampagnen übermittelt, die z.B. Hinweise zu den tatsächlich gemessenen Parametern, zu Änderungen in der konkreten Meß- oder Beprobungsmethodik, zu Geräteausfällen oder zu anderweitigen Mängeln beinhalten, sodaß nachvollziehbar das Zustandekommen der Daten und ihrer Qualität dokumentiert ist. Diese Dokumentationen (E. PRÖLL: Schreiben v. 19.12.1996 für das Jahr 1996 u. Schreiben v. 3.6.1998 für das Jahr 1997) liegen zur Einsichtnahme im Labor des Forschungszentrums Molln auf.

#### EXTERNE QUALITÄTSSICHERUNG UND KONTROLLE

#### Ringversuche

Die externe Kontrolle erfolgte u.a. durch die Teilnahme an Ringversuchen und am Kontrollprobensystem des IFA-Tulln. Die erste Teilnahme erfolgte im Dezember 1995. In der Umstellungsphase anläßlich der Neuübernahme des Labors im Jahre 1996 wurde an keinem

Versuch teilgenommen. Der nächste Ringversuch, an dem das Labor teilnahm, fand im März 1997 statt (Serie a19). Die Teilnahme an weiteren Ringversuchen ist geplant.

#### Plausibilitätskontrollen

Die bisher verwendeten Verfahren zur qualitativen Kontrolle der Analysenergebnisse wurden bereits im Teil I beschrieben und wurden auch der Beurteilung der Analysen der Jahre 1996 und 1997 zugrundegelegt. Ohne auf eine detaillierte Beschreibung nochmals einzugehen, seien die Verfahren schlagwortartig aufgelistet:

- Überprüfung der Vollständigkeit und Eindeutigkeit der Meßstellendaten
- Überprüfung der Vollständigkeit der Feldparameter und Analysen
- Erstellung der Ionenbilanz
- Überprüfung der Leitfähigkeits-Plausibilität
- Überprüfung der pH-Wert Plausibilität
- Qualitätsklassifikation gemäß Tab. 4

Tab. 4: Klassifikationsschema für die im Anhang A-4 angeführten Analysen.

Qualitäts- kategorie	Basisparameter (mind. Leitfähigkeit, Temperatur, pH- Wert)	Gesamt- ionenanzahl (mind. Haupt- inhaltsstoffe)	Haupt- ionen (mind. Ca, Mg, HCO <sub>3</sub> , SO <sub>4</sub> )	lonen- bilanz (2%/5%- Kriterium)	Ionen- bilanz (5%/5%- Kriterium	Leitfähigkeits- plausibilität
1	bestimmt	8	4	erfüllt	erfüllt	≤ 5%
2	bestimmt	8	4		erfüllt	≤ 10%
3	bestimmt	< 8	4		erfüllt	≤ 15%
4	unvollständig, bein war, daher k	haltet auch Meß eine weitere Kla			-	

#### Erläuterungen:

Qualitätsklasse 1: Soweit es die lonenbilanz betrifft, gilt für die Klasse 1 das 2%/5%-Kriterium der DVWK-Regeln (1992), zusätzlich müssen sämtliche Basisparameter (elektrische Leitfähigkeit, Wassertemperatur und pH-Wert). die 8 Hauptionen (Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, Hydrogencarbonat, Chlorid, Nitrat und Sulfat) bestimmt sein und die vor Ort gemessene elektrische Leitfähigkeit mit jener aus den ionogenen Bestandteilen errechneten auf ≤ 5% übereinstimmen.

Qualitätsklasse 2 und 3: Diese beinhalten größere Abweichungen oder zum Teil Unvollständigkeiten in der Analyse.

Qualitätsklasse 4: Diese repräsentiert entweder sehr unvollständige Analysen oder solche, die durch eine Kombination verschiedener Ursachen nur einzelne oder keine der oben genannten Qualitätskriterien erfüllen.

Die Art der Ursachen für eine Zuordnung zu einer Qualitätsklasse sind den schon weiter oben erwähnten Durchführungs-Dokumentationen des Labors in Molln zu entnehmen.

Analysen, die Qualitätsklasse 1 aufweisen, sind auch in der Klasse 2 und 3 enthalten, ebenso wie Klassse 2 in 3. Daher scheinen in der entsprechenden Zeile des Anhanges A-4 die Zuordnung einer Analyse zu bis zu drei Kategorien auf. In der Endsumme jeder Kategorie sind diese Doppeldeutigkeiten jedoch eliminiert.

#### ERGEBNISSE DER QUALITÄTSKLASSIFIKATION VON ANALYSEN

Die folgenden beiden Übersichten (Tab. 5 und 6) zeigen den Stand der Klassifizierung zum Zeitpunkt des Berichtes. Insbesondere sei darauf hingewiesen, daß etwa 53 % der bewerteten Analysen die Kriterien der beiden obersten Qualitätsklassen erfüllen. Aus der Zahl der Analysen der Klasse 4 darf nur abgeleitet werden, daß Analysen vorliegen, die ohne Zuhilfenahme der Abweichungs-Dokumentation nicht weiter beurteilt werden können.

Tab. 5: Übersicht über die Ergebnisse der Qualitätsklassifikation von Analysen der Jahre 1996 und 1997 auf Basis der Kriterien von Tab. 4.

Datenbasis (Quelldatenbank: Tabelle Analysen 1):		QUELLDAT.MDB
Zeitraum der bewerteten Analysen:		01.01.1996-31.12.1997
	Anzahl	Anteil
Bewertete Analysen:	617	100.0 %
Analysen der Qualitätsklasse 1:	154	25.0 %
Analysen der Qualitätsklasse 2:	174	28.2 %
Analysen der Qualitätsklasse 3:	89	14.4 %
Analysen der Qualitätsklasse 4:	200	32.4 %

In der folgenden Tabelle 6 wird eine Gesamtübersicht über alle bisherigen Analysen geboten, aus welcher abgelesen werden kann, daß sich das durchschnittliche jährliche Probenaufkommen 1996 bis 1997 gegenüber dem Zeitraum 1991 bis 1995 fast verdoppelt hat. Weiters kann festgestellt werden, daß einerseits der Anteil der Analysen der Qualitätsklasse 4 durch konsequente Qualitätssicherungsmaßnahmen und gezieltere Durchführung der Meßkampagnen drastisch abgenommen hat, andererseits der Anteil der Analysen der Qualitätsklassen 1 und 2 deutlich zugenommen hat.

Tab. 6: Übersicht über die Ergebnisse der Qualitätsklassifikation aller bisher bewerteter Analysen der Jahre 1991 bis 1997 auf Basis der Kriterien von Tab. 4. Die Tabellen der Jahre vor 1996 sind dem Bericht zum Teil I als Anhang beigefügt.

Datenbasis (Quelldatenbank: Tabelle "Analysen I"):		QUELLDAT.MDB
Zeitraum der bewerteten Analysen:		1991-31.12.1997
	Anzahl	Anteil
Bewertete Analysen:	1468	100.0 %
Analysen der Qualitätsklasse 1:	207	14.1 %
Analysen der Qualitätsklasse 2:	247	16.8 %
Analysen der Qualitätsklasse 3:	311	21.2 %
Analysen der Qualitätsklasse 4:	703	47.9 %

#### WASSERQUALITÄT NACH EU-RICHTLINIEN UND NATIONALEN GESETZEN

Aus der Tabelle Analysen 1 der Quelldatenbank wurde ein Auszug über sämtliche vorhandenen Analysen für die Parameter hergestellt, die nach den derzeit geltenden EU-Richtlinien bzw. den nationalen Gesetzen einer Regelung unterliegen und die für die Beurteilung der Wasserqualität insbesondere für die Genußtauglichkeit maßgebende Kennwerte darstellen. Die Zusammenstellung der Quellen und Quellgruppen, bei denen einzelne Überschreitungen festgestellt wurden, ist in Anhang A-7 zu finden. Es wurden die folgenden Richtlinien und Normen zugrundegelegt:

- EU-Richtlinie 80/778/EWG (EU-ABl. Nr. L 229/11): Richtlinie des Rates vom 15. Juli 1980 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch. Die Richtlinie wurde 1981 geändert in der EU-Richtlinie 81/858/EWG (EU-ABl. Nr. L 319/19), die relevanten Parameterwerte aber belassen.
- Verordnung: Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (BGBl. II, Nr. 235/1998): Verordnung der Bundesministerin für Frauenangelegenheiten und Verbraucherschutz über die Qualität des Wassers für den menschlichen Gebrauch vom 23. Juli 1998.
- Österr. Lebensmittelbuch, III. Aufl., Kap. B1 "Trinkwasser", Neufassung: Erlaß des Bundesministers für Gesundheit, Sport und Konsumentenschutz vom 19. April 1993, GZ 32.001/0-III/B/1b/93.
- Trinkwasser-Nitratverordnung (BGBl. Nr. 557/1989): Verordnung des Bundesministers für Gesundheit und öffentlicher Dienst vom 15. November 1989 über den Nitratgehalt im Trinkwasser (Trinkwasser-Nitratverordnung).
- Grundwasserschwellenwertverordnung (BGBl. Nr. 182/1991): Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft betreffend Schwellenwerte für Grundwasserinhaltsstoffe (Grundwasserschwellenwertverordnung - GSwV).

In den bisherigen gesetzlichen Regelungen treten die Begriffe "Richtzahl" (RZ), "Zulässige Höchstkonzentration" (ZHK) und "Schwellenwert" (SW) auf, denen hier folgende Definitionen zugrundeliegen:

Richtzahl (RZ): Jene Konzentration oder jene Meßeinheit eines chemischen oder physikalischen Parameters, die bei einer Nutzung eingehalten bzw. erreicht werden soll. Sie ist eine Größe, die vom Nutzer - soferne notwendig - auch unter Anwendung von Aufbereitungsmaßnahmen angestrebt werden soll aber nicht muß. Darüber hinaus stellen Richtzahlen Begrenzungen dar, die "..nach dem jeweiligen Stand der Wissenschaft bei zeitlich unbegrenztem Gebrauch als für die Gesundheit des Menschen unbedenklich gelten, bei deren Überschreitung aber entsprechende Maßnahmen erforderlich sind" (Österr. Lebensmittelbuch 1993) Eine Sonderstellung nehmen Mindestkonzentrationen ein, die aus gesundheitlichen oder technischen Gründen erreicht werden müssen, wie dies z.B. bei enthärtetem Wasser der Fall ist.

Zulässige Höchstkonzentration (ZHK): Jener Wert, der in erster Linie aus gesundheitlichen Gründen aber auch aus technischen Gründen nicht überschritten werden darf. Bei ihrer Einhaltung ist nach dem jeweiligen Wissensstand zu erwarten, daß auch bei lebenslangem täglichen Genuß des Wassers keine gesundheitlich schädlichen Auswirkungen auftreten. Abweichungen, Ausnahmen davon oder Konsequenzen einer Überschreitung regeln die erlassenen staatlichenVorschriften.

Schwellenwert (SW): Für die Bewertung eines Parameters festgelegte Maßzahl, bei deren Überschreiten im Hinblick auf das Langzeitverhalten dieses Parameters Besorgnis besteht, daß das Wasser seine Eignung für Trinkwasserzwecke verliert. Der Schwellenwert wurde vor allem im Hinblick auf die Wassergewinnung aus Porengrundwasserkörpern eingeführt. Seine einfache Anwendung ist unzulässig und es sind die Beurteilungszeitpunkte und ihre Aufeinanderfolge einerseits und die Meßverfahren mit ihren Toleranzen andererseits zu berücksichtigen.

Im Zuge der Angleichung der nationalen Rechtsvorschriften an EU-Vorgaben erschien es bei der Beurteilung sinnvoll, vor allem eine Betrachtung mit Bezug auf die derzeit geltenden EU-Richtlinien anzustellen. In den Tabellen des Anhangs A-7 sind die "Richtzahlen" (EU-RZ) und die "Zulässigen Höchstkonzentrationen" (EU-ZHK) der EU-Richtlinie entnommen, bei Parametern, die zwar in der EU-Richtlinie keiner Regelung unterliegen, dafür aber im Österreichischen Lebensmittelbuch 1993, wird der Zusatz "Ö-RZ", "Ö-ZHK" bzw. "Ö-SW" für Schwellenwert verwendet. Die in Österreich derzeit geltende Grundwasserschwellenwertverordnung 1991 hat in der EU kein adäquates Analogon. Sinn dieser Verordnung ist es, im eines Untersuchungsprogrammes, wie es z.B. in der Erhebungsverordnung 1991 ermöglicht wird, frühzeitig Tendenzen (sowohl in positiver als auch in negativer Richtung) in der Entwicklung der Wasserqualität festzustellen, um so rechtzeitig geeignete Maßnahmen zum Erhalt oder zur Sanierung der Wasserqualität zu setzen oder bestehende Maßnahmen nach dem Grundsatz der Verhältnismäßigkeit zeitgerecht zu ändern.

Bei der Bewertung in den Tabellen des Anhangs A-7 ist zu berücksichtigen, daß die Bestimmungen der EU-Richtlinie 18 Jahre alt sind und daß daher eine gewisse Diskrepanz einerseits zu heutigen Erfordernissen bzgl. Trinkwasserqualität andererseits auch zu zwischenzeitig geltenden nationalen Gesetzen besteht. Für die genannte EU-Richtlinie liegt seit 1994 der Entwurf zu einer Novellierung vor, welche derzeit das vorgesehene Begutachtungsverfahren durchläuft. Zu einem Abschluß ist es allerdings bis heute nicht gekommen. Eine weitere Angleichung der nationalen Rechtsvorschriften erfolgte mit der Verordnung zur "Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch" (BGBl. II, Nr. 235/1998), in welcher die Richtzahlen der EU-Richtlinie 1980 weitgehend übernommen worden sind. Die genannte Verordnung weist aber weder einen Bezug zum Österr.

Lebensmittelbuch 1993, Codexkapitel B1, Trinkwasser, noch zur Trinkwasser-Nitratverordnung auf. Für die Einhaltung der darin angegebenen Werte sind in dieser Verordnung anders als im Lebensmittelbuch auch keine Toleranzen angeführt, sodaß dadurch eine gewisse Unsicherheit bei Parametern entsteht, die möglicherweise gerade im Bereich der jeweiligen zulässigen Höchstkonzentration liegen. In den Tabellen des Anhangs A-7 wurde daher auf eine zusätzliche Bewertung entsprechend der Verordnung 1998 verzichtet, zumal die Bewertung bzgl. der EU-Richtlinie weitgehend die gleichen Informationen liefert und die Bestimmungen des Lebensmittelbuches 1993 konsistenter erscheinen.

Einen Vergleich zwischen der EU-Richtlinie und den entsprechenden Regelungen des Österreichischen Lebensmittelbuches 1993 bzw. der Verordnung 1998 über die Qualität des Wassers für den menschlichen Gebrauch zeigt die folgende Tabelle 7.

Tab. 7: Übersicht zu den in der EU-Richtlinie 1980 (EU-RZ und EU-ZHK), im Österr. Lebensmittelbuch 1993 (Ö-RZ und Ö-ZHK) und in der Trinkwasser-Nitratverordnung 1989 festgelegten Maßzahlen. Dort, wo bisher fehlend oder nunmehr herausgenommen, wurden in eckiger Klammer die Maßzahlen der jüngsten Verordnung gem. BGBI. II, Nr. 235/1998 angegeben. Weitere Erläuterungen zu einzelnen Parametern am Tabellenende.

Parameter	EU-RZ	Ö-RZ	Ö-RZ- ±Toleranz	EU- ZHK	Ö-ZHK	Ö-ZHK- ±Toleranz
Elektr. Leitfähigkeit (μS/cm)	400 11	[400 <sup>1)</sup> ]				
Wassertemperatur (°C)	12	12	1	25	25	1
pH-Wert 2)	6.5 ≤ pH ≤ 8.5	6.5 ≤ pH ≤ 8.5	0.2	9.5	[9.5]	
Sauerstoff-Sättigung (%)	> 75%	# to to to			-2004	
Trübung (Formazine Units) <sup>3)</sup>		1.5 []			[1.5]	
Färbung (SAK 436nm; m <sup>-1</sup> ) <sup>3)</sup>		0.5 []			[0.5]	
Natrium (mg/l)	20	[20] 4)	***	120 4)	150	10
Kalium (mg/l)	10	[10]		12	12 5)	1
Calcium (mg/l)	100	[100]	****		400 []	40
Magnesium (mg/l)	30	[30]	2020	50	50 <sup>6)</sup>	5
Hydrogencarbonat (mg/l)	30 <sup>7)</sup>	30 <sup>7)</sup>				
Chlorid (mg/l)	25	[25]		8)	100 []	10
Nitrat (mg/l)	25	25 10)		50	50 11)	-0x-05-06-00
Sulfat (mg/l)	25	[25]		250	250 12)	25

#### Erläuterungen:

In der EU-Richtlinie wird der Wert auf 400 μS/cm b. 20°C Referenztemperatur festgelegt, die heutige Norm f
ür Leitf
ähigkeitsmessungen (ÖNORM EN 27888 v.01.12.1993), die als Europ
äische Norm auch in der EU G
ültigkeit hat, sieht eine Referenztemperatur von 25°C vor. In der Auswertung des Anhangs A-7 wurde daher - obwohl wegen der

etwas unterschiedlichen technischen Durchführung der Leitfähigkeitsmessung gegenüber früher nicht ganz korrekt - der Einfachheit halber eine Umrechnung des Temperaturkorrekturfaktors von 20°C auf 25 °C vorgenommen und somit die Richtzahl auf 446 µS/cm bei 25 °C korrigiert. Zu beachten ist, daß im Österreichischen Lebensmittelbuch 1993 keinerlei Richtzahl für die elektrische Leitfähigkeit eines Trinkwassers definiert ist. In der neuen Verordnung von 1998 wird die Richtzahl mit 400 µS/cm b. 25 °C Referenztemperatur angesetzt.

- Der pH-Wert darf in dem angegebenen Wertebereich schwanken, insgesamt soll er jedoch so sein, daß das Wasser nicht aggressiv ist. Die Verordnung 1998 führt nunmehr einen zulässigen Höchstwert von pH 9.5 an.
- 3) Im Lebensmittelbuch 1993 schien bisher eine Richtzahl auf, dafür keine ZHK, in der Verordnung 1998 gibt es keine Richtzahl sondern eine ZHK. Den Werten für Trübong und Färbung, die in der EU-Richtlinie angeführt sind, liegen abweichende Meßverfahren zugrunde. Sie können daher mit den nach österreichischen Vorschriften gewonnenen Werten nicht direkt verglichen werden und werden daher in der Tabelle nicht aufgeführt.
- 4) Die ZHK für Natrium steht im Zusammenhang mit einer gesundheitlich unbedenklichen täglichen Gesamtaufnahme von Natriumchlorid, d.h. i.w. Kochsalz. Während in der EU-Richtlinie seit Inkrafttreten ein zeitlicher Stufenplan zur Reduktion vereinbart ist - die letzte Stufe ist in der Zwischenzeit schon erreicht - setzt das Österr. Lebensmittelbuch 1993 und die Verordnung 1998 den Höchstwert mit 150 mg/l fest.
- Geogen bedingte Überschreitungen bis zu einem Wert von 50 mg/l bleiben nach dem Österr. Lebensmittelbuch 1993 und der Verordnung 1998 außer Betracht.
- 6) Geogen bedingte Überschreitungen bis zu einem Wert von 150 mg/l bleiben nach dem Österr. Lebensmittelbuch außer Betracht, in der Verordnung 1998 ist dieser Passus gestrichen.
- 7) Der unter Richtzahl eingetragene Wert stellt eine Mindestkonzentration für die als HCO3 angegebene Alkalinität bei enthärteten Wässern dar. Der Wert muß im Zusammenhang mit dem pH-Wert und dem gelösten Sauerstoff gesehen werden, wobei das resultierende Wässer nicht aggressiv sein sollte.
- 8) In der EU-Richtlinie wird keine ZHK angeführt, aber in den Anmerkungen dazu wird auf eine mögliche Beeinträchtigung ab 200 mg/l hingewiesen.
- 10) Die Richtzahl übernimmt das Österr. Lebensmittelbuch 1993 aus der Trinkwasser-Nitratverordnung in der jeweils geltenden Fassung. In der Verordnung 1998 fehlt ein entsprechender Hinweis.
- 11) Die Trinkwasser-Nitratverordnung ist hier an die EU-Richtlinie angeglichen. Die Verordnung setzt in einem zeitlichen Stufenplan die schrittweise Reduktion der ZHK bis auf 30 mg/l NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, gültig ab dem 1.7.1999, fest. In der Tabelle des Anhangs A-6 ist der derzeit gültige Wert von 50 mg/l zugrundegelegt.
- 12) Überschreitungen bis zu einem Wert von 750 mg/l bleiben außer Betracht, sofern der dem Calcium nicht äquivalente Teil des Sulfats 250 mg/l nicht übersteigt. Das bedeutet, daß es nicht zulässig ist, aus dem in einer Analyse angeführten Sulfatgehalt, ohne Überlegung, welcher Anteil dieses Gehaltes stöchiometrisch dem Calcium äquivalent ist, Schlußfolgerungen bzgl. Überschreitung anzustellen.

Die in der Quelldatenbank gespeicherten Analysen weisen neben den hier beurteilten weitere Parameter auf, die ebenfalls EU- bzw. staatlichen Regelungen unterliegen. Da auf die entsprechenden Parameter aus technischen bzw. Kostengründen nur im Einzelfall analysiert wurde, besteht kein Überblick für das gesamte Nationalparkgebiet. Dies betrifft vor allem den Parameter Trockenrückstand (mg/10l), der nur in 32 Fällen erhoben wurde. Für die Trübung existiert in der EU-Richtlinie zwar ein Verfahren, das aber nicht direkt mit dem im Österr. Lebensmittelbuch vergleichbar ist. Ein weiterer Parameter ist der TOC-Gehalt (Total Organic Carbon), der nicht gemessen wurde; für den DOC-Wert (Dissolved Organic Carbon)der an einigen Quellen des Nationalparkgebietes gemessen wurde, gibt es derzeit keine Regelung. Die in der Quelldatenbank unter der Tabelle Analysen 2 abgespeicherten Werte für Gesamthärte, KMnO4-Verbrauch, Phophat, Ammonium und Nitrit werden hier nicht in die Bewertung miteinbezogen, da es sich zumeist um ältere Analysen handelt, was aufgrund einer nicht validierten Methodik möglicherweise zu Fehlinterpretationen führen kann. Darüber hinaus handelt es sich dabei um Parameter, die später nicht mehr analysiert wurden.

Die Auswertungen des zwischen 1991 bis 1997 erhobenen Datenmaterials lassen für den Nationalparkbereich einen Überblick zu, der zwar nicht den Anspruch der Repräsentativität bzgl. des qualitativen Langzeitverhaltens der Quellen erheben darf (dazu sind die Beobachtungszeiten noch zu kurz), aber zumindest eine fundierte Beurteilung des Ist-Zustandes erlaubt. Diese Einschränkung der Aussagekraft ist insoferne von Bedeutung, da die Beobachtung bzw. Beprobung der Quellen aus schon weiter oben genannten finanziellen und personellen Kapazitätsgründen in bestimmten meist vierteljährlichen Intervallen erfolgt und damit allfällige kurzfristige Beeinträchtigungen der Wasserqualität nicht erfaßt werden können. Um dennoch dieser Einschränkung der Aussagekraft der Analysen bis zu einem gewissen Grade gegensteuern zu können, wurden die Meßkampagnen in jahreszeitlich unterschiedlichen Zeiträumen bzw in Abhängigkeit von der hydrometeorologischen Situation durchgeführt (vgl. Tab. 3).

Das Ergebnis der Auswertungen (Tab. 8 und Anhang A-7) zeigt erwartungsgemäß einen für ein weitgehend intaktes Ökosystem hohen Stand der Wasserqualität natürlich nur auf Basis der in diesem Bericht bewerteten Parameter. Von den Fällen an ZHK-Überschreitungen bei den einzelnen chemischen Parametern entfallen die bei Kalium, Calcium und Sulfat auf die Quelle 36-06-13-BB (TROJ), die bei Magnesium auf die Quelle 37-19-ABB (KÖHL).

Tab. 8: Übersicht über die Überschreitungen der Richtzahlen (RZ), zulässigen Höchstkonzentrationen (ZHK) und Schwellenwerte (SW). Gesamtanzahl aller Analysen = 1111. Die Eintragung für die Sauerstoff-Sättigung erfolgte aus Übersichtsgründen in der ZHK-Rubrik, obwohl hier Unterschreitungen des Wertes von 75% zugrundeliegen, ebenso wurde für den Hydrogencarbonat-Gehalt vorgegangen, wo eine Unterschreitung der erforderlichen Mindestkonzentration vorliegt.

Parameter	Gesamtanzahl der Messungen	ZHK- Überschreitungen	RZ- Überschreitungen	SW- Überschreitungen	
Elektr. Leitfähigkeit	1054	31			
Temperatur	1053	0	8		
pH-Wert	1010	1	13		
O <sub>2</sub> -Sättigung	521	15			
Trübung	941		77		
SAK 436 nm	989		172		
Natrium	751	0	0	0	
Kalium	751	1	1	1	
Calcium	1031	1	16		
Magnesium	1031	1	9		
Hydrogencarbonat	1011	1			
Chlorid	887	0	1	0	
Nitrat	1034	0	1	0	
Sulfat	942	1	68	****	

Dort, wo wegen der zugrundegelegten Formalkriterien Überschreitungen festzustellen waren, handelt es sich im wesentlichen um geogen bedingte Erhöhungen, sodaß nicht von vornherein

eine Minderbewertung der Wasserqualität nur auf Basis der genannten Kriterien erfolgen darf, sondern im Bedarfsfall gesondert mit allen Begleitumständen zu untersuchen ist.

#### HYDROCHEMISCHE CHARAKTERISTIK VON QUELLEN UND QUELLGRUPPEN

#### **ALLGEMEINES**

In der folgenden Auswertung wird zunächst nach physikalischen und chemischen Parametern vorgegangen und versucht, für einzelne Quellen oder Quellgruppen Charakteristika herauszuarbeiten. Daneben soll auch untersucht werden, inwieweit sich die unterschiedlichen lithologischen Verhältnisse aufgrund hydrochemischer Untersuchungen wiedererkennen lassen. Je nach Lithologie und nach der vorausgegangenen meist gänzlich oder zumindest im Detail unbekannten Aquiferentwicklung werden Inhaltsstoffe der Quellwässer die Signatur des durchflossenen Gesteins widerspiegeln. Die Zuordnung einer bestimmten Konzentration eines Inhaltsstoffes im Quellwasser als Charakteristikum für eine einzelne lithologische Einheit wird dabei nur in den seltensten Fällen möglich sein. Eher ist zu erwarten, daß Tendenzen deutlicher sichtbar werden. Dort, wo leicht lösliche Gesteinseinheiten (z.B. Gips) auftreten, ist bei einzelnen Parametern wie z.B. bei der Leitfähigkeit und trivialerweise beim Sulfatgehalt ein deutlicher sich von anderen Quellen abhebender Meßwert zu erwarten. Obwohl dies ein sehr einfaches Beispiel darstellt, könnte gerade diese Eigenschaft bei Quellen, deren Austrittsursache nicht erkennbar ist oder bei denen die geologischen Verhältnisse z.B. wegen Bodenüberdeckung u.a.m. nicht klar sind, zu einer besseren Charakterisierung beitragen. Zumindest könnte in diesem Falle argumentiert werden, daß die Quellwässer mit einem Gipskörper in Kontakt stehen. In anderen Fällen, bei denen Quellen aufgrund ihres Dargebotes ein größeres Einzugsgebiet haben müssen, wird die hydrochemische Signatur weniger deutlich auf die durchflossenen Gesteinseinheiten Rückschlüsse ziehen lassen. Hier würde eine Analyse der hydrochemischen Dynamik in Zusammenhang mit dem Schüttungsverhalten weiterführen. Doch bei allen Auswertungen und tabellarischen wie graphischen Darstellungen ist zu berücksichtigen, daß jede Quelle letztlich ein "Individuum" darstellt, dessen Eigencharakteristik umso deutlicher, aber um vieles komplexer hervortitt, je detaillierter und zeitlich wie örtlich besser aufgelöst eine Analyse oder Messung durchgeführt wird.

#### WASSERTEMPERATUREN

Neben ihrer Bedeutung als Parameter bei allen chemisch-physikalischen Prozessen kann die Wassertemperatur auch Hinweise auf einzugsgebietsspezifische Charakteristika bieten. Eine Interpretation kann nur dann einigermaßen plausibel sein, wenn auch das Umfeld (u.a. Höhenlage und Exposition des Quellaustrittes) mitberücksichtigt werden. So kann z.B. eine permanent sehr kühle Temperatur im Vergleich zu benachbarten Quellen auf Speisung durch

Schneefelder oder durch raschen Schmelzwasserabfluß hindeuten. Darüber hinaus muß auch ein plausibler Zusammenhang mit der Höhenlage des Einzugsgebietes vorhanden sein (allgemein mit Tendenz zu kühleren Temperaturen bei größerer Höhenlage, umgekehrt zu wärmeren bei tieferer Lage). Ein durch geologische und topographische Verhältnisse nicht erklärhares abweichendes Verhalten vom erwarteten Normalzustand kann wiederum hilfreich sein, Mängel der Qualität der Messungen zu erkennen. Da in den meisten Fällen eine gesicherte Kenntnis der mittleren Seehöhe des Einzugsgebietes und des Speicherverhaltens des zugrundeliegenden Aquifers nicht vorhanden ist, besteht in erster grober Näherung nur die Möglichkeit, über einen Vergleich der Austrittstemperatur mit der Seehöhe eines Austrittes Plausibilitätsüberlegungen durchzuführen.

Die Unterschiede werden besonders deutlich beim Vergleich zweier Quellen in ähnlicher Höhenlage aber unterschiedlicher Exposition, wie dies bei der Quelle MERK (36-12-2-AA, 1610 m Sh.) auf der Südseite des Hohen Nock mit 6.3 °C (30.08.1996 12:30) und bei der Quelle OFEI (35-34-1-AA, 1510 m Sh.) auf der Nordseite des Hohen Nock mit 2.6 °C (30.08.1996 10:30) der Fall ist. Obwohl eine Höhendifferenz der Austritte von 100 m vorhanden ist, dürfte der Speicher der Quelle OFEI um einiges größer sein als der der Quelle MERK. Dies zeigt sich schon an den unterschiedlichen Schüttungswerten von 2 1/s bzw. 0.1 l/s. Die Wassertemperatur der Quelle MERK ist schon den hochsommerlichen Temperaturen angeglichen, während auf der Nordseite offensichtlich noch ein erheblicher Anteil an kalten Wässern, möglicherweise noch aus der ausklingenden Schmelzwasserperiode, zur Verfügung steht. Einen auschließlichen Zusammenhang mit der Seehöhe anzunehmen, wäre daher verfehlt. Darüber hinaus müßte für die Herstellung eines brauchbaren Zusammenhanges zwischen Jahresmitteltemperatur der mittleren Seehöhe des Einzugsgebietes und dem Jahresmittel der Wassertemperatur der Quelle auch die entsprechenden Messungen durchgeführt werden. Dies kann allerdings nicht aus Werten anlässlich von Einzelmeßkampagnen abgeleitet werden. Für den Zeitraum 1961-1990 gibt G. MAHRINGER (1993, Teil 3: Abb. 19) für eine Seehöhe von 1500 m eine Jahresmitteltemperatur von etwa 4 °C und für 1600 m von etwa 3.3 °C an. Daß also mit dem vorhandenen Datenmaterial nur eine sehr grobe Anschätzung der Temperaturverteilung erfaßt werden kann, läßt sich aus dem nachfolgenden Diagramm (Fig. 1) ablesen.

Einerseits ist die Abnahme der Wassertemperaturen mit zunehmender Seehöhe zu erkennen andererseits deutet im Diagramm die Länge der durch den Temperaturmittelwert gehenden Balken auf die hohe Schwankungsbreite bei den meisten Quellen hin. Dies bedeutet, daß aus einmaligen Messungen ohne genaue Kenntnis der Austrittsverhältnisse (u.a. der Exposition im Gelände) und ohne Kenntnis des langfristigen Verhaltens keine weiteren schlüssigen Interpretationen zum Speicherverhalten des zugrundeliegenden Aquifers zu erwarten sind. Auffallend ist z.B. die übergroße Schwankungsbreite bei einigen Quellen im Intervall zwischen 1300-1400 m Sh. Es handelt sich dabei um Meßstellen im Bereich der Feichtau, die z.T. als

stark oberflächenbeeinflußt zu sehen sind, bei anderen um Meßstellen, bei denen die Temperaturmittelwerte wohl nicht den tatsächlichen Verhältnissen entsprechen (z.B. Quelle JAPO, 37-10-ACC, auf 1360 m Sh. mit 8.4 °C). Bei wieder anderen Quellen, wie z.B. beim Pießling-Ursprung (PIES) und beim Steyr-Ursprung (STEY), die zu Vergleichszwecken mitgemessen werden, fällt die ausgeprägte Temperaturkonstanz auf, was gerade bei diesen beiden Quellen wiederum einen deutlichen Hinweis auf einen entsprechend großen Speicher zuläßt. Ähnlich konstant verhält sich beispielsweise auch die Quelle des Sitzenbaches (SIQ).

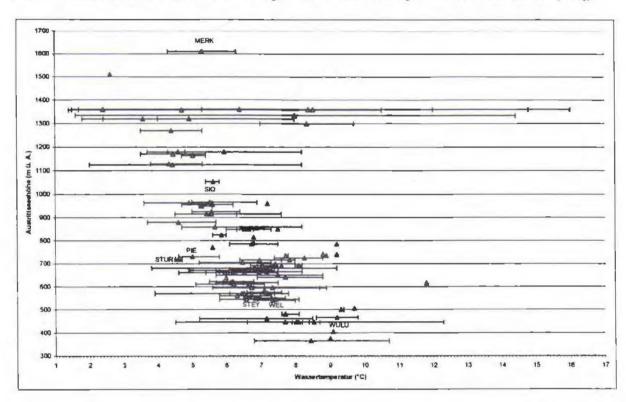


Fig. 1: Zusammenhang der Wassertemperatur mit der Seehöhe des Austrittes (als Ersatz für die fehlende Information über die mittlere Seehöhe des Einzugsgebietes der betrachteten Quellen). Die mit den Datenpunkten verbundenen Balkendarstellungen geben den Schwankungsbereich der Wassertemperatur auf Basis der bisher gemessenen Werte an. Die Balkenlänge ist entsprechend der jeweiligen Differenz des Mittelwertes zum Minmum oder Maximum unterschiedlich. Die Temperaturabnahme mit der Seehöhe ist tendenziell deutlich sichtbar. Zu besseren Orientierung sind einige Quellen - willkürlich herausggriffen - namentlich bezeichnet (MERK: Merkensteinbründl auf der Südseite des Hohen Nock, SIQ: Sitzenbachquelle, PIES: Pießling-Ursprung auf der Nordseite des Warscheneck, STUR: Steyr-Ursprung im Talschluß des Stodertales, STEY: Steyern-Quelle, WEL: Welchauquelle, WULU: Wunderlucke)

#### **ELEKTRISCHE LEITFÄHIGKEIT**

Einer der am leichtesten zu bestimmenden Parameter ist die elektrische Leitfähigkeit (in μS/cm b. 25 °C) als Näherungswert für die Mineralisierung an gelösten ionogenen Stoffen. Für die Abschätzung der Gesamtmineralisierung in mg/l aus der gemessenen Leitfähigkeit existieren Umrechnungsformeln, die auch bei der Qualitätsbeurteilung (Anh. A-5) der hydrochemischen Analysen angewendet werden. Es muß allerdings bewußt bleiben, daß eine derartige Umrechnung nur eine Näherung an die tatsächlichen Verhältnisse darstellt.

Solange die Wässer Lösungen ausreichender Verdünnung darstellen und keine geogenen Besonderheiten aufweisen, liegt der überwiegende Anteil der gelösten Stoffe in ionogener Form vor. Bei höheren Mineralisierungen erfolgt die Bildung von neutralen Ionenkomplexen, die der Leitfähigkeitsmessung nicht zugänglich sind. Ein Grenzwert, ab dem eine solche Spezieskomplexierung stattfindet, kann nicht angegeben werden, da es auf das Zusammenwirken der einzelnen Stoffe oder Stoffgruppen ankommt. Es kann daher bei hohen Leitfähigkeitswerten zunächst nur gesagt werden, daß komplexierte Bestandteile einen nicht näher bestimmten Anteil an der Gesamtmineralisierung ausmachen. Eine genaue quantitative Aussage dazu läßt sich nur auf Basis einer Vollanalyse des Wassers und der nachfolgenden Berechnung mittels thermodynamischer Programme erzielen.

In den folgenden Darstellungen (Fig. 2 und 3) werden einfache Histogramme zur elektrischen Leitfähigkeit mit Bezug auf die verschiedenen Gesteinseinheiten dargestellt. Herangezogen wurden sämtliche Messungen aus der Quelldatenbank (Tabelle: *Analysen 1*) und diese nach der geologischen Spezifizierung des Festgesteins an der Quelle entsprechend der Tabelle *Quellenstamm* aufgegliedert. Die Leitfähigkeiten sind dabei bis auf die Quelle TROJ (36-06-13-BB) mit 2528 μS/cm alle innerhalb eines Bereiches von etwa 100-750 μS/cm verteilt, wobei als Ausreißer die genannte Einzelquelle mit 1345 mg/l SO<sub>4</sub><sup>-</sup> eine typische Gipsquelle darstellt. Die überwiegende Anzahl der Quellen teilt sich den Bereich 100-450 μS/cm, eine geringe Anzahl weiterer den Bereich 450-750 μS/cm. Letztere sind ebenfalls sulfatbetonte Quellen und stehen im Zusammenhang mit dem im Mollner Becken verbreiteten Gipsvorkommen.

Bei der Aufgliederung nach Gesteinseinheiten, war zunächst die Überlegung, ob in die Histogramme nur jeweils ein Wert pro Quelle aufgenommen werden soll, oder ob nicht alle vorbandenen Messungen verwertet werden sollen. Beide Überlegungen bieten Vor- und Nachteile. Wird nur ein Wert pro Quelle eingefügt, stellen die Histogramme die Klassierung der Quellen innerhalb der jeweiligen Gesteinseinheit dar. Die Frage ist, welcher Wert einer Quelle hier eingetragen wird, der Mittelwert oder ein Wert zu einem definierten für alle gleichbleibenden Zeitpunkt. Einerseits führt die Eintragung aller vorhandenen Meßwerte zu einer Vergrößerung des Datenkollektivs und daher zu einer Verringerung von zufällig verteilten Klassenzuordnungen, wenn in einer Gesteinseinheit nur sehr wenige Quellen gemessen worden sind, andererseits sind Quellen, die innerhalb des Monitoringprogrammes sehr oft gemessen worden sind, überproportional häufig vertreten zusätzlich mit dem ganzen erfaßten Schwankungsbereich. Letztlich wurde der Eintragung aller Meßwerte der Vorzug gegeben, da eher zu erwarten ist, daß bei häufigen Messungen an Wässern einer Gesteinseinheit, sich ihr Einfluß auf die elektrische Leitfähigkeit am besten widerspiegeln müßte.

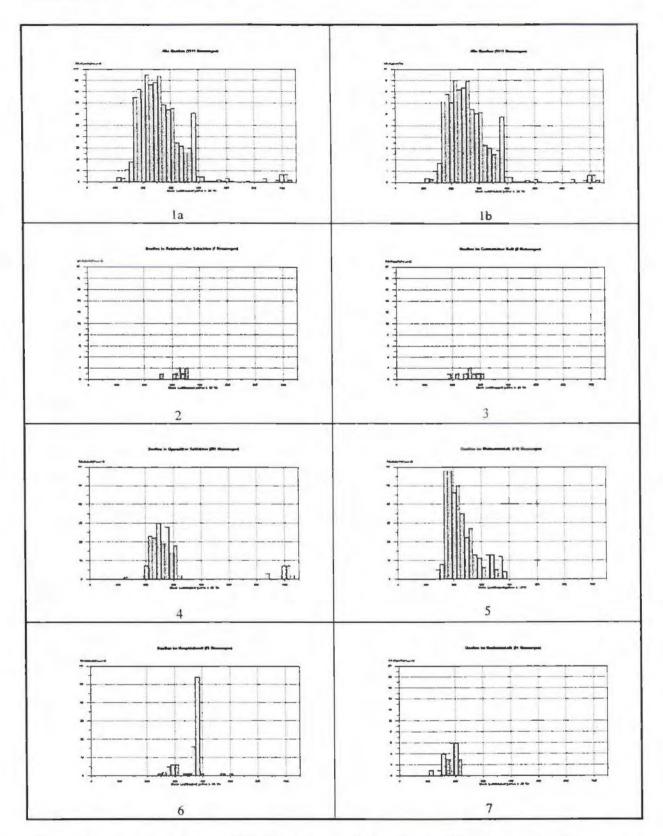


Fig. 2: Histogrammdarstellungen (50μS-Klassen) der elektrischen Leitfähigkeit von Quellwässern des Nationalparkgebietes gegliedert nach geologischen Einheiten. 1a = Verteilung aller vorhandenen Messungen im Bereich 0-750 μS/cm (1111 Werte), 1b = Prozentuale Verteilung aller Messungen, 2 = Quellen in Reichenhaller Schichten (7 Werte), 3 = Quellen im Gutensteiner Kalk (9 Werte), 4 = Quellen in Opponitzer Schichten (201 Werte), 5 = Quellen im Wettersteinkalk (410 Messungen), 6 = Quellen im Hauptdolomit (95 Messungen), 7 = Quellen im Dachsteinkalk (24 Messungen).

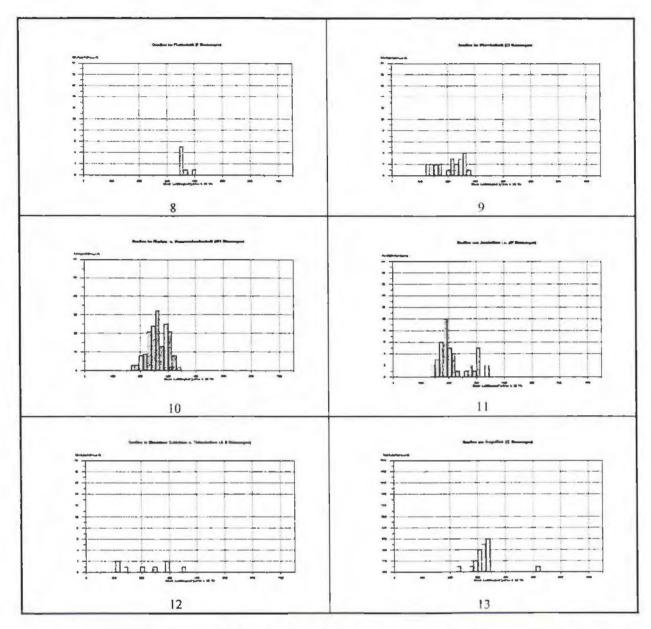


Fig. 3: Histogrammdarstellungen (50µS-Klassen) der elektrischen Leitfähigkeit von Quellwässern des Nationalparkgebietes gegliedert nach geologischen Einheiten. 8 = Quellen im Plattenkalk (7 Werte), 9 = Quellen im Oberrhätkalk (23 Werte), 10 = Quellen im Hierlatz- und Hornsteinknollenkalk (181 Werte), 11 = Quellen in Oberjurakalken i.a. (42 Werte), 12 = Quellen in Oberalmer Schichten und Tithonkalken s.l. (8 Werte), 13 = Quellen aus quartären Konglomeraten, Nagelfluh (22 Messungen).

Obwohl die Histogramme sehr unterschiedlich große Datenkollektive als Grundlage haben, lassen sich zumindest dort, wo die Datenmenge ausreichend groß ist, Unterschiede zwischen den verschiedenen geologischen Einheiten erkennen. Dort, wo nur einige wenige Messungen vorhanden sind, wie z.B. bei Quellen in den Reichenhaller Schichten oder in den Gutensteiner Kalken, darf selbstverständlich trotz der sichtbaren Unterschiede nicht überinterpretiert werden. Auch bei den gut abgesicherten Kollektiven ist zu berücksichtigen, daß einzelne bedeutende Quellen mit ihren Werten überdurchschnittlich oft vertreten sind (z.B. STEY mit ca. 66 % aller Werte aus Opponitzer Schichten, HRQ mit ca. 31 % aller Werte aus Wettersteinkalk, WEIS mit ca. 76 % aller Werte aus Hauptdolomit, PIES mit ca. 88 % aller Werte aus Dachsteinkalk, die Quellen REUT, MAUL, KRA und HOCH mit je etwa 10-12 %

aller Werte aus Hierlatzkalk und FEIS mit ca. 40 % aller Werte aus nicht weiter differenzierten Jurakalken).

Während bei den tief- bis mitteltriadischen Gesteinen sich nur feststellen läßt, daß die elektischen Leitfähigkeiten im wesentlichen zwischen 200 und 300 uS/cm liegen mit Ausreißern bis 750 µS/cm bei den gipsbeinflußten Wässern, und die Quelle HRQ aufgrund ihres ausgeprägten Karstquellencharakters eher zu tieferen Werten tendiert (Fig. 2: Histogramm 5), sind die Leitfähigkeiten aus dem Dachsteinkalk (als Repräsentant der Pießling-Ursprung - PIES - eher zwischen 100 und 200 µS/cm und die aus dem Hauptdolomit (Repräsentant die Quelle WEIS) eher zwischen 300 und 400 µS/cm gelegen. Die Quellen aus der obersten Trias sind ebenso wie die aus den Oberalmer Schichten zu gering mit Daten vertreten, um schlüssige Tendenzen feststellen zu können, während die Quellen aus dem unteren Jura in ihrer Verteilung eher den Quellen aus dem Wettersteinkalk ähneln. Hierbei ist aber anzumerken, daß viele der Quellen wie z.B. das Maulaufloch (MAUL) ausgesprochene Karstquellen sind, die nicht nur den Jurakalkbereich entwässern. Die aus den Nagelfluhbänken austretenden Wässer der Rinnenden Wand (RIM) stellen aufgehärtete Wässer des auslaufenden Tales der Krummen Steyrling dar, wobei die Einflußfaktoren für die Leitfähigkeitscharakteristik nicht unbedingt nur im Substrat zu suchen sind sondern auch in anthropogenen Faktoren.

#### pH-WERT

Der pH-Wert eines Quellwassers ist für sich alleine kein Parameter, mit dem ähnlich wie bei der Leitfähigkeit eindeutig auf Einflüsse des Substrates geschlossen werden kann. Einerseits dient er für jede Standardanalyse als Parameter für weitere Berechnungen wie z.B. zum Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht, andererseits als unbedingt notwendiger Meßwert für die Beurteilung bei der Planung von Wasserversorgungen. Obwohl seine Bedeutung aus den angeführten Gründen gegeben ist, gewinnt er seine volle Aussagekraft erst im Zusammenhang mit Vollanalysen des Wassers. Nur in sehr wenigen Ausnahmefällen - jedoch nicht in alpinen Karbonatgesteinsbereichen oder solchen die hauptsächlich durch Karbonatgestein beeinflußt werden - deutet z.B. ein sehr hoher oder sehr niedriger pH-Wert auf besondere Bedingungen hin (abgesehen von den Fällen, wo es sich schlicht um Fehlmessungen handelt).

Insgesamt existieren von 1111 in der Datenbank eingetragenen Analysen 1010 pH-Messungen, von denen 391 Messungen (ca. 39 % aller pH-Messungen) Werte über 8 ergeben haben. pH-Werte über 8 deuten auf eine entsprechende CO<sub>2</sub>-Entgasung hin, die entweder natürlicherweise schon am Quellaustritt vorhanden ist oder durch den Meßprozeß verursacht ist. Eine einfache Korrelation mit einem anderen chemischen oder physikalischen Meßparameter existiert nicht, sondern kann nur über die Untersuchung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts erfolgen. Die Frage, ob erhöhte Werte nur zu bestimmten Zeiten auftreten, z.B. nur zu Zeiten der Schneeschmelze oder bei großem Dargebot der Quellen nach Regenereignissen, wo durch

große Turbulenzen im Schüttungsgeschehen eine erhöhte bzw. beschleunigte CO<sub>2</sub>-Entgasung anzunehmen ist, läßt sich eindeutig mit Nein beantworten, da auch hierbei keine einfache Korrelation besteht. Daß keine Entnahmezeitpunkte bevorzugt sind, sei in dem nachfolgenden Diagramm (Fig. 4) dargestellt.

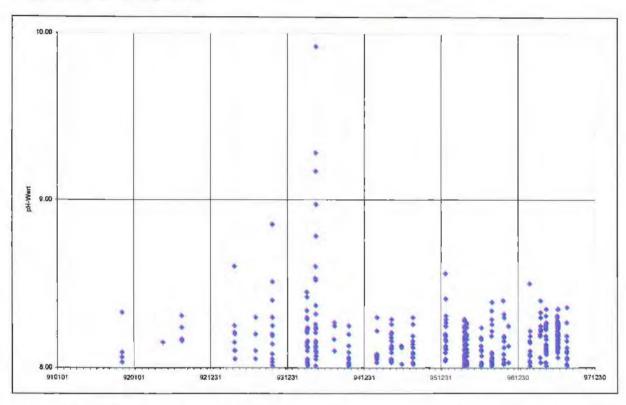


Fig. 4: Zeitliche Aufgliederung aller an den Quellen bisher gemessenen pH-Werte über 8. Eine Zuordnung zu bestimmten Zeiten mit außergewöhnlichen hydrologischen Bedingungen kann nicht abgeleitet werden. pH-Werte über 8.5 oder gar über 9 wären allerdings auf ihre Relevanz zu hinterfragen. Dies betrifft vor allem die im Diagramm dargestellten pH-Werte über 9. Sie stammen aus einer Meßkampagne vom 15.5.1994 an der Kaltwasserquelle (KWQ, 35-34-2-CB) und vom 16.5.1994 an der Sitzenbachquelle (SIQ, 34-02-4-1-ACA) und beim Goldloch (GOLD, 34-02-3-GB) am Haselbach.

Die schon in der Diagrammbeschreibung (Fig. 4) geäußerte Frage nach der Relevanz der pH-Werte über 8.5 ist insoferne von Bedeutung, da damit auch eine Überschreitung von Grenzbzw. Richtwerten der entsprechenden EU- bzw. nationalen Richtlinien zur Trinkwasserqualität verbunden ist (vgl. Tab. 8). Auch bei pH-Werten von unter 7 bei Quellen des Nationalparkgebietes ist die Relevanz zu hinterfragen. In diesem Zusammenhang sei wieder darauf hingewiesen, daß zur Vermeidung von Fehlmessungen eine sorgfältige Wartung und Kalibrierung des gesamten verwendeten pH-Meßgeräteinventars von großer Bedeutung für die weitere hydrochemische Interpretation von Wasseranalysen und ihre Bewertung im Sinne der zuvor genannten Richtlinien ist.

#### REDOX-POTENTIAL

Das Redox-Potential, welches mit der entsprechenden Elektrode und einem pH-Meßgerät erfaßt werden kann, dient ähnlich wie der pH-Wert als Parameter zur Beschreibung bestimmter chemisch-physikalischer Zustände und kann daher nicht isoliert für sich betrachtet werden. Während der pH-Wert den Zustand des für ein bestimmtes Wasser maßgebenden Säure-Base-Systems als Kennwert beschreibt, dient das Redoxpotential zur Beschreibung von Reduktions-bzw. Oxidationsprozessen. Da es sich bei diesen Prozessen - wie beim pH-Wert - um die Einstellung oder den Erhalt eines dynamischen Gleichgewichtes handelt, das mehreren Einflußfaktoren unterliegt, stellt auch das Redox-Potential gewissermaßen nur eine Art "Summenparameter" dar. Von Bedeutung ist das Redoxpotential vor allem bei der Beurteilung der Mobilität von Metallspezies oder von organischen Substanzen im Wasser, die aus biogener Umsetzung stammen, schließlich auch für die Beurteilung bei Wasserversorgungsanlagen auch aus korrosionschemischen Überlegungen.

Die meßtechnische Erfassung erscheint auf den ersten Blick leicht, allerdings ist meist damit zu rechnen, daß sich ein Elektrodengleichgewicht mit dem zu messenden Wasser erst nach längerer Zeit einstellt, sodaß zu raten ist, für die Messung eine längere Zeit zu reservieren, die in manchen Systemen bis zu einer Stunde oder länger dauern kann. Meist erkennt man dies an einer nicht enden wollenden Elektrodendrift. Die abgelesenen Meßwerte sind aus meßtechnischen Gründen gegenüber einem von der gemessenen Wassertemperatur und dem Typ der verwendeten Meßelektrode abhängigen Referenzwert zu korrigieren (I. SEEBURGER & W. KÄSS, 1989; L. HÜTTER, 1994). In den mitgeteilten Tabellen sind die Werte des Redoxpotentials schon um den Referenzwert für die verwendete Elektrode korrigiert.

Da, wie schon erwähnt, das Redoxpotential sich als Endergebnis, d.h. als Mischpotential, unterschiedlicher Redox-Reaktionen (Elektronen-Übertragungsreaktionen) darstellt, kann von vornherein nicht festgestellt werden, welche Spezies genau davon betroffen ist. Aus der Wasseranalyse wird ersichtlich, welche Spezies (d.h. Redoxpaare, da immer ein Partner oxidiert und der dazugehörende zugleich reduziert wird) von Redoxreaktionen betroffen sein könnte. Da Sauerstoff in normalen gut durchmischten Karstaquiferen in den meisten das wichtistgte Oxidantium darstellt, sind oxidierende Bedingungen, d.h. positive Meßwerte, aufgrund des relativ hohen Sauerstoffeintrags aus der Atmosphäre zu erwarten, während dort, wo dies nur verlangsamt erfolgt oder z.B. der Eintrag organischen Materials festgestellt wird oder wie im Porengrundwasser mit geringeren Umsätzen reduzierende Bedingungen wahrscheinlicher sind. Das langsame Einstellen eines Elektrodengleichgewichts kann daher nicht nur auf rein technische Probleme mit der Elektrode zurückzuführen sein, sondern auch auf konkurrierende Redoxreaktionen. Zusätzlich erfolgt bei den verwendeten Elektroden (meist Pt-Elektroden), wenn gelöster Sauerstoff den Hauptanteil der Oxidantien ausmacht, eine relativ starke Passivierung, die ebenfalls zu einer Verlangsamung der Reaktion beiträgt. Die

Richtigkeit von Redoxmessungen in stark an Sauerstoff angereichertem bis gesättigtem bzw. übersättigtem Wasser ist daher trotz sonstiger technisch korrekter Durchführung stark anzuzweifeln (L. SIGG & W. STUMM, 1996) oder nur wenig aussagekräftig, wie weiter unten an einzelnen Beispielen (Fig. 6-9) zu ersehen ist. Bei normaler Sauerstoff-Sättigung sind Redoxpotentiale immer im Positiven zu erwarten, wobei allerdings die Korrelation nicht sehr ausgeprägt sein muß. Bei der Datenzusammenstellung ist daher auf eine Unterscheidung nach den einzelnen Quellen zu achten. Fig. 5 zeigt, daß die Zusammenfassung aller Meßdaten nur zu einer sehr schwach ausgeprägten Korrelation führt. Eine erste Begründung - neben vielen weiteren Einflußfaktoren - bringt zunächst eine Aufgliederung nach Einzelquellen. Es ergeben sich für einzelne Quellen bessere Korrelationen, jedoch, wie in Fig. 6 am Beispiel der Quelle WEIS (34-16-1-OA) zu sehen ist, nicht für alle.

Ein weiterer Grund für fragwürdige Redoxpotentialmessungen liegt darin, daß in mehr oder weniger im an Sauerstoff gesättigten Milieu, wie dies bei den meisten natürlichen Quellwässern der Fall ist, eine Trennung zwischen permanent sich einstellendem Gleichgewicht mit dem Sauerstoff der Atmosphäre und dem im Wasser herantransportierten, schon gelösten, unmöglich ist. Dies bedeutet, daß sich der Sauerstoffgehalt im Meßmedium am Austrittsort permanent ändert, solange bis der Austausch mit der Atmosphäre dieses Gleichgewicht erreicht hat.

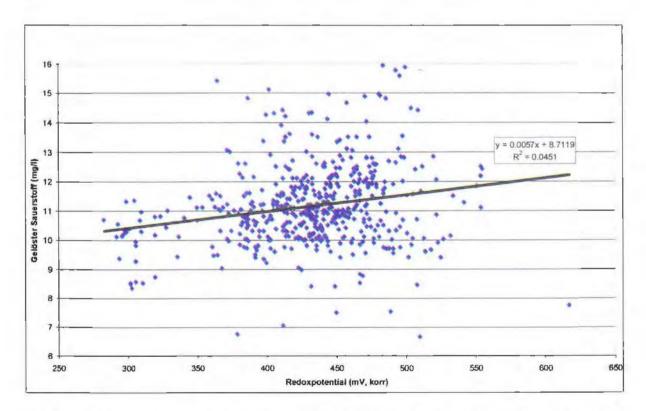


Fig. 5: Positive Korrelation des Redoxpotentials auf Basis eines linearen Regressionsmodells mit dem Gehalt an gelöstem Sauerstoff. Der Zusammenhang ist aber mit einem Korrelationskoeffizienten von nur 0.21 mur sehr schwach ausgeprägt.

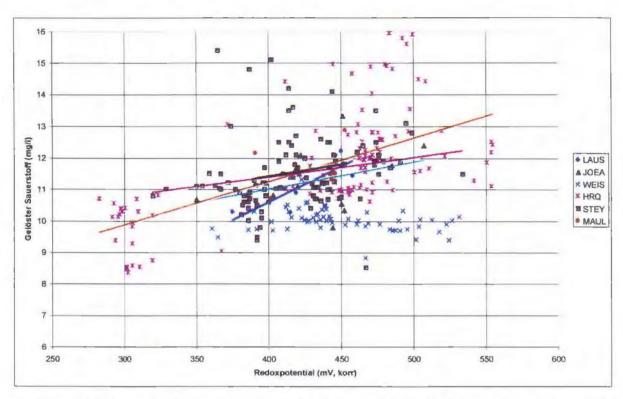


Fig. 6: Aufgliederung des Zusammenhanges zwischen Redoxpotential und Gehalt an gelöstem Sauerstoff bei einigen ausgewählten Quellen. Bis auf die Quelle WEIS (34-16-1-OA) zeigen alle eine positive Korrelation.

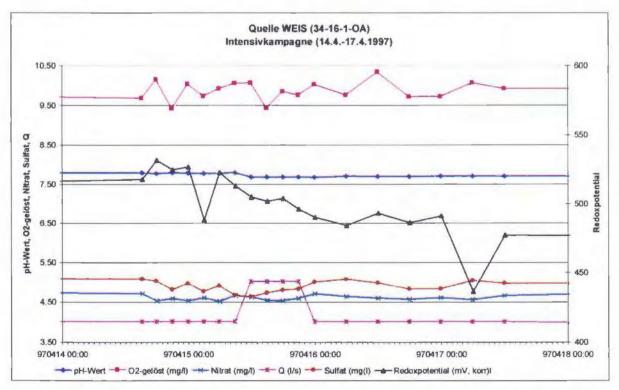


Fig. 7: Das während dieser Meßkampagne gemessene Redoxpotential an der Quelle WEIS zeigt im Vergleich zu potentiellen Redoxpartnern keine ausgeprägte Abhängigkeit, obwohl während der Beobachtungszeit gemessene Änderungen von bis zu 100 mV aufgetreten sind.

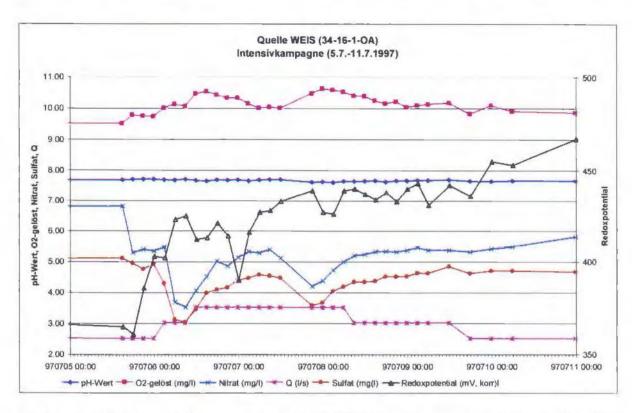


Fig. 8: Auch bei dieser Meßkampagne an der Quelle WEIS läßt sich trotz einer möglichen Abhängigkeit vom Einsetzen einer erhöhten Schüttung ein Zusammenhang des Redoxpotentials mit den dargestellten Parametern nicht schlüssig behaupten.

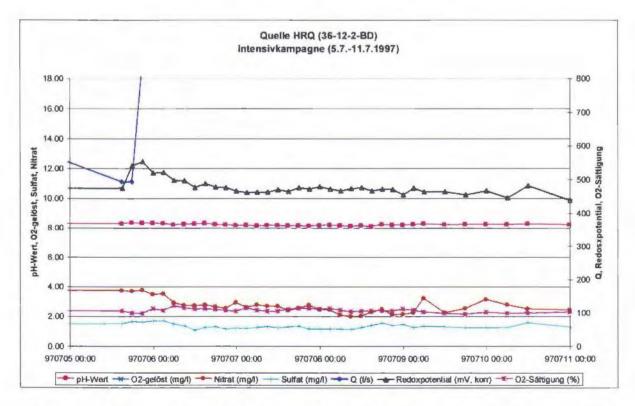


Fig. 9: Selbst bei dem großen Abflußereignis an der Quelle des Hinteren Rettenbaches zeigt sich keine ausgeprägte Reaktion beim Redoxpotential, ebensowenig wie bei den übrigen Parametern.

## GELÖSTER SAUERSTOFF UND SAUERSTOFF-SÄTTIGUNG

Die Messung des gelösten Sauerstoffs in Quellwässern dient neben der ergänzenden hydrochemischen Beschreibung als Basisparameter zur Abschätzung des Ausmaßes aerober Verhältnisse. Bei den Quellen des Nationalparkgebietes ist ein mehr oder weniger hoher Gehalt an gelöstem Sauerstoff zu erwarten, da die Quellwässer in den allermeisten Fällen aus gegenüber der Atmosphäre offenen Systemen stammen. Dort, wo der Sauerstoffgehalt relativ niedrig ist, müßte sich diese Tatsache auch in anderen hydrochemischen Parametern zeigen.

Die Messung erfolgte ausschließlich elektrometrisch mit einer Kalibrierung gegenüber wasserdampfgesättigter Luft. Wenn die Kalibrierung sorgfältig durchgeführt wurde (auch bei einer Sauerstoffelektrode ist abzuwarten, bis sich ein sog. "Elektrodengleichgewicht" eingestellt hat), dann müßte sich bei den Quellen, unter dem jeweils herrschenden Luftdruck und der jeweils herrschenden Quellwassertemperatur, ein Sauerstoffsättigungsindex einstellen, der den theoretischen Ansätzen über die Druck- und Temperaturabhängigkeit entspricht. Eine derartige Überprüfung wurde mittels Näherungsrechnung durchgeführt, wobei in Ermangelung konkreter Luftdruckmessungen für die Seehöhenabhängigkeit des Luftdrucks die Berechnung nach der barometrischen Höhenformel erfolgte. Demnach gilt folgendes:

$$p_h = p_0 * e^{-\frac{g^*h}{R^*T}}$$

ph: Luftdruck an der Meßstelle (Pa)

po: Luftdruck auf Meereshöhe (per Definition 101325 Pa)

h: Seehöhe der Meßstelle (m ü. Adria)

g: Erdbeschleunigung an der Meßstelle (Standardschwere als Konstante:9.80665 m/s²)

R: Individuelle Gaskonstante (mit R =  $R^{*}/\Sigma M/m_{i}$ , für trockene Luft 287 Jkmol $^{*}K^{*}$ )

R\*: Universelle Gaskonstante (8.31451 • 10<sup>3</sup> Jkmol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>)

Mi: Gesamtmasse des Gases der Molmasse mi

mi: Molmasse eines bestimmten Gases (kg kmol-1)

T: Luftemperatur an der Meßstelle (Kelvin, mit T = 273.15 + t)

t: Lufttemperatur an der Meßstelle (°C)

beim Übergang auf dekadische Logarithmen:

$$p_h = p_0 * 10^{-\frac{0.43429 * g * h}{R * T}}$$

Da diese Formel für trockene Luft gilt, ist weiters zu berücksichtigen, daß in der Natur innmer auch ein bestimmter Anteil an Wasserdampf vorhanden ist, der den Gesamtdruck mitbeeinflußt, sodaß die Partialdrücke der einzelnen Gasspezies etwas geringer sind als in trockener Luft bei gleichem Volumen. Es ergibt sich somit:

Der Dampfdruck (p<sub>Wasserdampf</sub>), welcher berücksichtigt werden muß, läßt sich für den Temperaturbereich 0-50 °C nach der folgenden Formel berechnen (R. K. FREIER, Bd. 2, 1978:146):

$$log (133.32237 * p_{Wasserdampf}) = -\frac{1789.3}{T - 35} + 8.179$$

Um nun einen theoretischen Sauerstoff-Sättigungsindex errechnen zu können, ist noch zu berücksichtigen, daß der Partialdruck des Sauerstoffs in Wasser bei Erreichen des Gleichgewichts mit der Atmosphäre nach der folgenden Beziehung erhalten wird:

$$p_{O_2} = \chi_{O_2} * (p_{b, real} - p_{wasserdampf})$$

p<sub>O2</sub>: Sauerstoff - Partialdruck

Xo,: Molenbruch des Sauerstoffs in Luft 0.2095

Berechnet man nun den für die jeweilige Seehöhe maßgebenden theoretischen Luftdruck, die zugehörige bei der entsprechenden Temperatur maßgebende Wasserdampfsättigung und somit den Sauerstoff-Partialdruck, dann läßt sich dieser mit den vor Ort gemessenen Werten vergleichen. Selbstverständlich sind Abweichungen zu erwarten, doch sollten sich diese in engen Grenzen halten (Fig. 10).

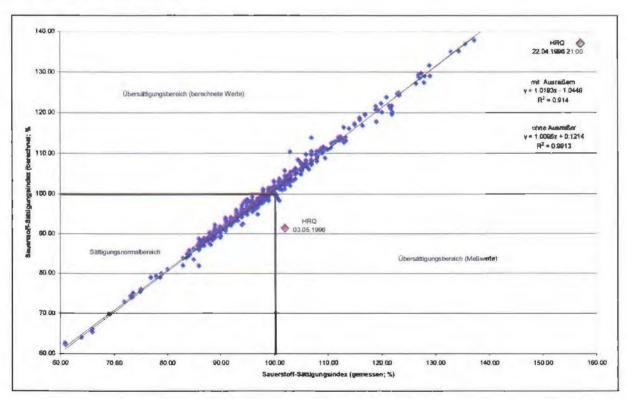


Fig. 10: Zusammenhang zwischen gemessenem und berechnetem Sauerstoff-Sättigungsindex. Die nach einem linearen Modell gerechnete Regression zeigt einen sehr hohen korrelativen Zusammenhang, bei dem sich das Bestimmtheitsmaß bei Ausschluß der als Ausreißer betrachteten Werte an der Quelle HRQ (22.4. und 3.5.1996) von 0.914 auf 0.9913 erhöht.

Man kann nun die Differenzen zwischen gemessenen und berechneten Werten tabellieren und diese Werte auf allfällige Meßfehler durchforsten, die vom erwarteten Wert mehr als einen zuvor definierten Wert abweichen. Dies wurde für die Quellen des Nationalparks durchgeführt und nachstehend interpretiert.

Unter den gemessenen Werten treten zahlreiche mit einer Sauerstoffsättigung über 100%, einige bis knapp unter 140%. Eine Sauerstoffsättigung von 100% würde sich nur bei einem Gleichgewicht mit der Atmosphäre und ohne Sauerstoff produzierende oder konsumierende Prozesse ergeben, da dann nur mehr ein diffusionsgesteuerter Austauschprozeß bis zum Einstellen des Gleichgewichts stattfindet. Unter Abwesenheit chemischer Sauerstoffzehrung oder -produktion ist eine Übersättigung dann zu erwarten, wenn ein zusätzlicher Sauerstoffeintrag unter erhöhtem Druck stattfindet und sich bis zum Quellaustritt kein Gleichgewicht eingestellen kann. Eine andere Möglichkeit für überwiegend bis ausschließlich gravitativ entwässernde Systeme besteht in den großen Temperaturunterschieden zwischen Infiltrationswässern und der Lufttemperatur zu Zeiten der Schneeschmelze. Da die Sauerstofflöslichkeit mit sinkender Temperatur zunimmt und zu Zeiten der Schneeschmelze ein überaus hoher Wasserdurchsatz erfolgt, kommt es aus kinetischen Gründen auch bei großen Turbulenzen im Quellsystem nicht zu einer Angleichung an den Partialdruck der Atmosphäre. Dieser Einfluß - aller Wahrscheinlichkeit nur vom Wasserumsatz und von der Temperatur gesteuert - ist so stark, daß allenfalls vorhandene chemische sauerstoffzehrende oder -produzierende Vorgänge keine besondere Auswirkung zeigen, da ansonsten größere Abweichungen zwischen gemessenem und berechnetem Wert auftreten müßten.

Die Näherungsrechnungen wurden für alle Quellen durchgeführt, von denen O<sub>2</sub>-Meßwerte vorhanden waren. Eine Übersättigung wurde wie schon zuvor erwähnt, insbesondere im Frühjahr bis an den Beginn des Sommers zu Zeiten der Schneeschmelze bzw. im unmittelbaren Anschluß daran beobachtet. Nach dem Vorstehenden werden somit hohe Sauerstoffgehalte mit Übersättigungen plausibel. Selbstverständlich zeigt die Verteilung der Sauerstoff-Sättigungen eine gewisse Variabilität in der Gegenüberstellung "zeitgleicher" Meßkampagnen jedoch aus verschiedenen Jahren. So könnte man in diesem Zusammenhang von einem Sommertief sprechen und von einem Frühjahrshoch. Die zeitliche Lage ergibt sich je nach vorangegangener Schneeschmelze beeinflußt noch durch zusätzliche hydrometeorologische Ereignisse vor, nach und während der Probennahmen.

Bei der Darstellung im nachstehenden Diagramm (Fig. 11) ist zu berüclsichtigen, daß die einzelnen Meßkampagnen mit den gezogenen Proben nicht gleichmäßig besetzt sind, sodaß dieses Bild etwas täuscht. Die erste dargestellte Kampagne der Zeitreihe war eine Intensivmeßkampagne im wesentlichen an der Steyernquellen (STEY) und der Quelle des Hinteren Rettenbaches (HRQ), sodaß nur von diesen beiden Quellen Werte in die Betrachtung eingehen. Auch das sogenannte Sommertief (26.8.-30.8.1996) betrifft nur die beiden

angeführten Quellen. Dazwischen liegen die beiden Normalkampagnen und nachfolgend Normal- und Intensivkampagnen, wobei letztere stark ausgeweitet wurden und sich nicht nur auf die Quellen STEY und HRQ beschränkten.

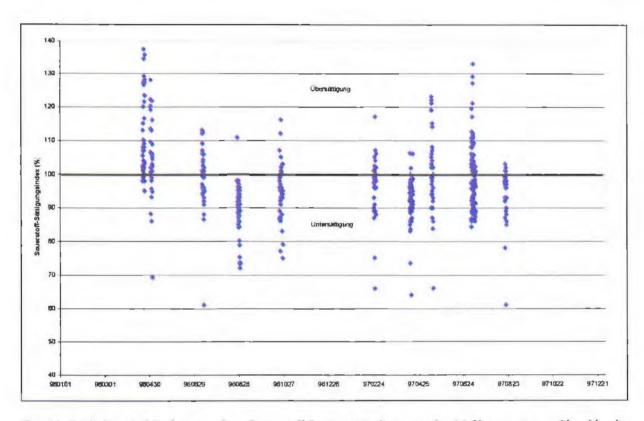


Fig. 11: Zeitliche Aufgliederung der Sauerstoff-Sättigungsindizes nach Meβkampagnen. Obwohl die Datenanzahl bei den Quellen nur mit Einschränkungen vergleichbar ist, ist ein "Frühjahrshoch" und ein "Sommertief" angedeutet.

Gliedert man nach Kampagnen auf und sortiert innerhalb jeder Kampagne die Sauerstoff-Sättigungsindizes aufsteigend, so läßt sich für alle Meßkampagnen erkennen, daß die geringste Sättigung Quellen wie KÖHL und WEIS aufweisen, die als Repräsentanten relativ länger gespeicherter Wässer gelten können, die höchste Sättigung aber meist die großen Karstquellen mit entsprechend hohem Wasserumsatz aufweisen, wie die Quelle des Hinteren Rettenbaches (HRQ), der Teufelskirche (VRQ) und des Pießling-Ursprungs (PIES). Die Steyernquelle (STEY) ist bei starken Abflußereignissen gewissermaßen vorne dabei, im allgemeinen aber eher im Mittelfeld der Sättigungswerte gelegen. Die folgende Tabelle 9 faßt dies nochmals zusammen.

Tab. 9: Übersicht über die Vertreter der Maxima und Minima der Sauerstoff-Sättigung aufgegliedert nach Meβkampagnen. Vom jeweiligen Maximum und Minimum wurde je 4 wertemäßig aufeinanderfolgende Quellen aufgelistet.

Zeitraum	Meßkampagne	Minimum	Maximum	Anmerkung
21.0424.04.1996	Intensiv	STEY	HRQ	nur HRQ und STEY
02.0504.05.1996	Normal	KÖHL, RIEGIA, WEIS, VRQ	KALT, PIES, HAS3, AHO	HRQ kein Wert
10.0713.07.1996	Normal	KÖHL, WEIS, SAG, ROK	EFF, FIQ, MAUL, VRQ	
26.0830.08.1996	Intensiv	HRQ	HRQ	nur HRQ und STEY
22.1026.10.1996	Normal	REH3, WEIS, REH2, NÖHR	VRQ, MAUL, ROSE, KALT	
25.0228.02.1997	Normal	WEL, HOCH, ROSE, REH2	REH7, LAUS, JOEQ, HAS3	
14.0418.04.1997	Intensiv	FARN, STEY, WEIS, WEIS	BUDU, STEY, REHO, HRQ	erweitertes Programm
13.0515.05.1997	Normal	KÖHL, FEIS, WEL, WEIS	RAMS, PIES, TEIU, HRQ	
05.0711.07.1997	Intensiv	WEIS, WEIS, REHO, WEIS	STEY	erweitertes Programm
19.0821.08.1997	Normal	KÖHL, ROSE, PRED-N, HAS3	KALT, HRQ, RJM, PIES	

# TRÜBUNG, ABFILTRIERBARE STOFFE

Die im Labor gemessene Trübung und die Bestimmung der abfiltrierbaren Stoffe (in den Tabellen mit der Kurzbezeichnung "Schwebstoffe" bezeichnet) sollten in einem deutlichen korrelativen Zusammenhang stehen. Beide stellen ein Maß für die Menge an suspendierten Partikeln dar, allerdings werden die Daten auf unterschiedliche Art und Weise gewonnen und bei den abfiltrierbaren Stoffen eine Filtration vorgeschaltet. Um den Zusammenhang zwischen Schwebstoffgehalt und Trübung aufzuhellen, sei kurz auf die Methodik zu deren Messung eingegangen.

Die Trübung wird nach den Normverfahren mit einem Photometer gemessen, welches mit einem per Konvention festgelegten Standard, normalerweise Formazin, kalibiert wird. Allerdings eigenen sich nicht schlechthin alle Photometertypen für die Trübungsmessung, da neben den Einflußfaktoren der Partikelkonzentration, ihrer Form, ihrer Größe und Oberflächenbeschaffenheit auch die verwendete Wellenlänge des einstrahlenden Lichtes und die Meßgeometrie (Durchlicht- oder Messung des in einem definierten Winkel gestreuten Lichtes) eine wichtige Rolle spielen (W. SIGRIST, 1975; DVGW, 1976; H. ENGELSINK, 1981). Normenkonforme Photometer, die als Trübungsmeßgeräte ausgelegt sind, sollten nach dem Streuwinkelverfahren (90°) bei 860 nm arbeiten arbeiten können, wodurch einerseits eine bessere Empfindlichkeit für geringe Trübungen erreicht wird andererseits der Meßbereich zu höheren Trübungswerten ebenfalls noch einigermaßen gut abgedeckt werden kann. Die

angeführte Wellenlänge von 860 nm in den Normen wird in der Praxis aus technischen Gründen oft modifiziert. So verwenden moderne Geräte Leuchtdioden mit einer Abstrahlwellenlänge von 880 nm (z.B. bei einigen Online-Trübungssonden) oder auch 820 nm. Die Ergebnisse einer 90°-Streulichtmessung können nicht unmittelbar mit einer Durchlichtmessung verglichen werden. Daher ist lt. Norm die mit dem Streulichtverfahren gemessene Trübung in FNU (= Formazin Nephelometric Units = Formazin-Nephelometrie-Einheiten) anzugeben, die Ergebnisse einer Durchlichtmessung mit dem gleichen Standard als FAU (= Formazin Attenuation Units = Formazin-Schwächungs-Einheiten). Durchlichtmessungen, wie sie mit jedem Standardphotometer durchgeführt werden können, eigenen sich nur begrenzt und sind für Messungen im unteren Bereich limitiert. Die Streulichtmessung erfaßt also Partikel unterschiedlicher Korngröße. Zusätzlich ist zu erwarten, daß bestimmte Partikelgrößen auch aufgrund ihrer mineralogischen Beschaffenheit mit anderen Parametern, vorzugsweise mit den spektralen Absorptionskoeffizienten korreliert sind, allerdings nur dann, wenn Partikelgröße und einstrahlende Wellenlänge in einem bestimmten Zusammenhang stehen. Ist die Wellenlänge zu klein so führt die Absorption der Energie direkt zu einer Anregung der Bindungselektronen in den betroffenen Molekülen und geht einer Streulichtmessung dadurch verloren. Neben diesen beiden Methoden der Trübungsmessung (bessere Geräte können zwischen diesen Methoden umschalten), gibt es auch Geräte, die standardmäßig beide Verfahren gleichzeitig anwenden und die auf beiden Meßwegen gewonnenen Werte ins Verhältnis setzen. Der solcherart erhaltene Wert ist wiederum nicht mit einem aus einem anderen Verfahren erhaltenen Wert direkt vergleichbar.

Bei der Bestimmung der Menge an abfiltrierbaren Stoffen (hier als "Schwebstoffgehalt" bezeichnet) ist zunächst zu beachten, daß es sich wie bei der Trübungsmessung ebenfalls um eine Art Summenparameter handelt. Die durch die vorgeschaltete Filtration erfaßten Partikelgrößen liegen normalerweise über ca. 0.3-1 μ je nach verwendetem Filtertyp. Bei genaueren Vergleichen müßte die Porengröße der verwendeten Filter angegeben werden. Durch den Filtrationsvorgang werden Partikelgrößen, die kleiner als die Filterporen sind, nicht erfaßt, sodaß dadurch ein Vergleich Trübung zu Schwebstoffe nur bedingt möglich ist. Da die Trübungsmessung auch Partikelgrößen darunter erfaßt, würde sich die Vergleichbarkeit nur auf jenen Trübungsanteil beziehen, der von Partikeln stammt, deren Durchmesser größer als die der Filterporen ist. Inwieweit diese Überlegung richtig ist, könnte durch einen Vergleich des Schwebstoffgehalts mit dem Trübungswert der filtrierten Probe herausgefunden werden. Diese Untersuchung stand nicht auf dem Programm, trotzdem zeigen die Korrelogramme bei ausgewählten Quellen in Fig. 12 und Fig. 13, daß ein deutlicher jedoch nicht linearer Zusammenhang besteht.

Unter Voraussetzung einer korrekten Messung der beiden Parameter sind mit Ausnahme einiger Ausreißer die "Koexistenzbereiche" durch die strichlierten Linien in den Diagrammen qualitativ auf visueller Basis abgegrenzt. In den Diagramm läßt sich ferner klar ablesen, daß es

oberhalb 0.5-1.0 Trübungseinheiten keinen Schwebstoffgehalt kleiner als 0.1 mg/l oder oberhalb etwa 5 Trübungseinheiten keinen Schwebstoffgehalt unter 1 mg/l gibt. Daß offensichtlich das Meßverfahren oder die spezielle Korngrößenverteilung eine Rolle spielen muß, zeigt sich daran, daß der Trübungswert nach oben hin ebenfalls begrenzt ist und daß hohe Schwebstoffgehalte (z.B. um 10 mg/l) offensichtlich auf kleine Trübungswerte unter 1.0 FU beschränkt sind. Neben den Zusammenhängen zwischen Partikelgrößen und der Trübung ist auch zu erwarten, daß zu einem bestimmten Meßtermin auch die Schüttung einer Quelle für das unterschiedliche Ausmaß an Schwebstoffgehalt und Trübung verantwortlich ist, sodaß wegen der unterschiedlichen Schleppkraft des Wassers zu unterschiedlichen Zeiten eine Erhöhung oder ein Rückgang des Schwebstoffgehaltes bzw. der Trübung zu beobachten ist.

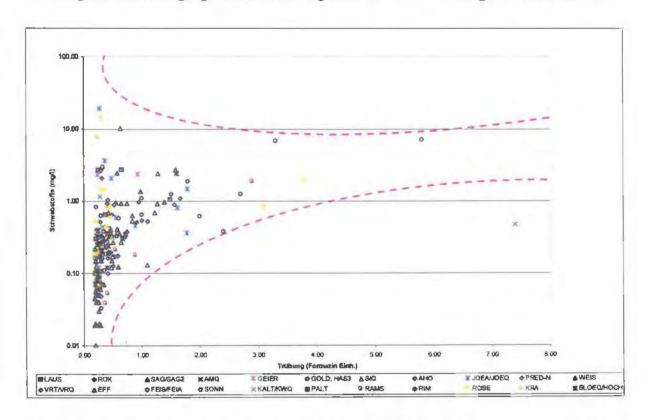


Fig. 12: Zusammenhang zwischen Trübung (FU) und dem Schwebstoffgehalt bei ausgewählten Quellen des Nationalparkgebietes.

Eine interessante Differenzierung zeigt sich in Fig. 13 zwischen den typischen Karstquellen des Hinteren Rettenbaches (HRQ) und der Steyernquelle (STEY). Während HRQ einen variierenden Schwebstoffgehalt überwiegend zwischen 0.01 mg/l und unter 1 mg/l aufweist bei einer Trübung zwischen 0.1 und 1 FU, variiert die Steyernquelle in der Trübung über einen sehr weiten Bereich bis knapp über 8 FU. Es soll nun hier nicht jede einzelne Quelle dazu besprochen werden, dies kann aus den Diagramme leicht abgelesen werden, es zeigt aber, daß hier noch ein Forschungs- und Auswertungspotential brachliegt.

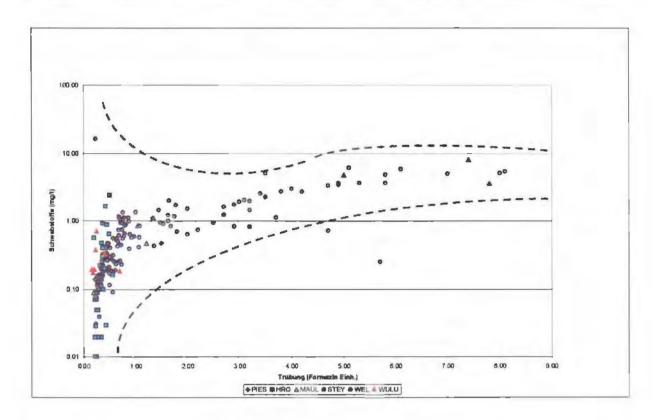


Fig. 13: Zusammenhang zwischen Trübung (FU) und dem Schwebstoffgehalt bei ausgewählten Quellen des Nationalparkgebietes. In diesem Diagramm wurden nur die großen Karstquellen des Gebietes zusammengefaßt.

## SPEKTRALE ABSORPTIONSKOEFFIZIENTEN BEI 254NM, 285NM UND 436NM, DOC

Die einfach zu messenden spektralen Absorptionsmaße bei definierten Wellenlängen stellen eine Ergänzung der hydrochemischen "Beschreibung" eines Quellwassers dar. Während die Bestimmung bei der Wellenlänge von 436 nm eine Objektivierung des Verfahrens zur Bestimmung der Färbung eines Wassers darstellt und die UV-Absorption bei 254 nm ein Kennwert für den Gehalt an organischen Substanzen darstellt, dient die Messung bei 285 nm einer zusätzlichen Charakterisierung auf den Gehalt an DOC. Da die UV-Absorption bei 254 nm (eingeführt per Konvention aufgrund der Lage einer gut reproduzierbaren Hg-Spektrallinie 254 436 nm) auch charakteristisch für aromatische bei ebenso für Kohlenstoffverbindungen ist, ergibt sich daraus ein relativ guter Kennwert. Insoferne dann der DOC-Wert überwiegend durch solche Verbindungen beeinflußt wird, sollte eine deutliche Korrelation dieser beiden Parameter vorhanden sein. Innerhalb der aromatischen Kohlenstoffverbindungen stellen Huminstoffe eine wichtige Gruppe dar, sodaß z.B. bei Mooren eine Charakterisierung dieser Substanzen aufgrund der UV-Absorption möglich wird. Eine weitere Möglichkeit zur Charakterisierung bieten die Verhältnisse der spektralen Absorptionskoeffizienten untereinander bzw. die Verhältnisse mit dem DOC.

Der DOC (Dissolved Organic Carbon) stellt ein Maß des Gehaltes an gelöstem organischen Kohlenstoff dar und ist Teil des gesamten im Wasser transportierten organischen Kohlenstoffs

(TOC - Total Organic Carbon). Daneben ist noch der partikuläre (POC - Particulate Organic Carbon) als ungelöster Anteil und der flüchtige organische Kohlenstoff (VOC - Volatile Organic Carbon). Eine sehr aufschlußreiche Studie über die Verteilung dieser Spezies und ihr Zusammenhang mit dem Transport suspendierten Materials bzw. mit dem Abflußgeschehen aus dem Nationalparkbereich bietet die Untersuchung von K. TOCKNER (1996). Die hier dargestellten Ergebnisse sollen die Resultate der zitierten Arbeit im Hinblick auf den Zusammenhang der spektralen Absorptionskoeffizienten mit dem DOC ergänzen.

Im nachfolgenden Diagramm (Fig. 14) ist der Zusammenhang zwischen DOC und den spektralen Absorptionskoeffizienten (SAK bei 254nm, 285 nm und 436nm) dargestellt. Daraus ergibt sich, daß der SAK 254nm am empfindlichsten auf eine Änderung des DOC-Gehaltes reagiert. Eine etwas größere Streubreite zeigt sich beim SAK 285nm während DOC und SAK 436nm zwar eindeutig linear miteinander korreliert sind, die Empfindlichkeit des SAK gegenüber Änderungen im DOC nur sehr gering ist.

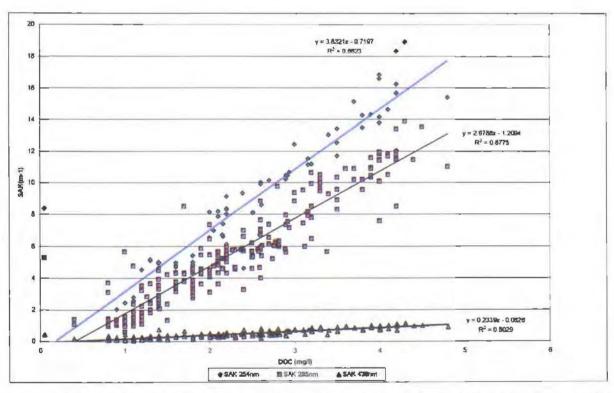


Fig. 14: Übersicht über die Korrelation der spektralen Absorptionskoeffizienten SAK 254nm, 285nm und 436 nm mit dem DOC-Gehalt. Während die zugrundegelegten linearen Regressionsmodelle eine gute Anpassung zeigen, sind die aus den eingetragenen Geraden ablesbaren Empfindlichkeiten gegenüber Änderungen des DOC unterschiedlich.

In Fig.15 wird beispielhaft der SAK 254nm mit dem DOC-Gehalt korreliert und quellenspezifisch aufgetragen, sodaß sichtbar wird, welche Quellen oder Quellgruppen sehr niedrige oder sehr hohe Werte dieser Parameter aufweisen. Auffallend ist, daß die größte Variabilität die typischen Karstquellen aufweisen, wie HRQ, STEY oder MAUL, und sich damit im Diagramm deutlich von einer Quellgruppe absetzen, die u.a. Wässer aus länger

gespeicherten Aquiferen repräsentieren. Dazu gehören vor allem die Quellen WEIS, WULU und KÖHL.

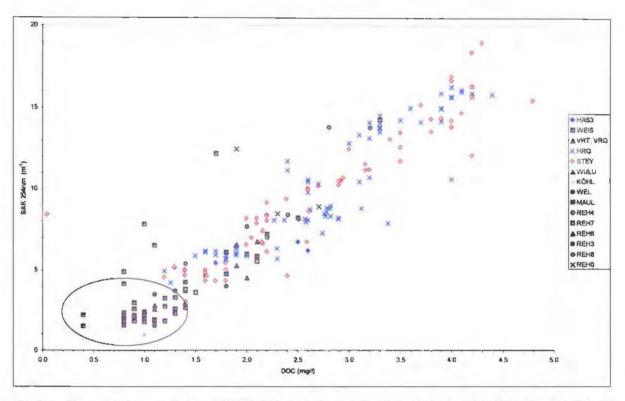


Fig. 15: Zusammenhang zwischen DOC-Gehalt und dem spektralen Absorptionskoeffizienten bei 254 nm (SAK 254nm) aufgegliedert nach ausgewählten Quellen des Nationalparkgebietes. Die umrandeten Meßwerte gehören zu einer Gruppe von längerfristig gespeicherten Quellwässern aus Aquiferen der unteren Trias. Die übrigen Meßwerte stammen von typischen Karstquellen.

Ein anderer korrelativer Zusammenhang (Fig. 16), der zwischen SAK 436nm und der Konzentration an ahfiltrierbaren Stoffen, läßt sich zur besseren Veranschaulichung mit einem einfachen exponentiellen Regressionsmodell beschreiben, wobei auf eine Differenzierung zwischen den einzelnen Quellen zu achten ist und die Regression daher nicht über alle Meßwerte von allen Quellen durchgeführt wird. Bei dieser Vorgangsweise werden wiederum Gruppenbildungen sichtbar, die die unterschiedliche Entwässerungsdynamik der einzelnen Quellen widerspiegeln. In Fig. 16 zeigen sich somit starke Unterschiede zwischen den Karstquellen STEY und HRQ bzw. WEIS, wobei letztere, wie am Bestimmtheitsmaß sichtbar wird, mit dem gewählten Regressionsmodell am schlechtesten beschreibbar ist. Dies zeigt auch deutlich, daß es sich hiebei um eine Beschreibung und nicht um einen inneren physikalischen Zusammenhang handelt. Zum Teil sind auch offensichtliche Ausreißer vorhanden, wie bei der Quelle MAUL. Welche Einflüsse dazu führen, läßt sich im einzelnen nicht entscheiden, da selbstverständlich auch Fehlbestimmungen einkalkuliert werden müssen. Leider sind von den übrigen Quellen des Nationalparkgebietes zu wenig Daten vorhanden, um bestimmte Einflüsse insbesondere die regionalen Unterschiede besser herausarbeiten und einen näheren Bezug zur geologischen Situation herstellen zu können.

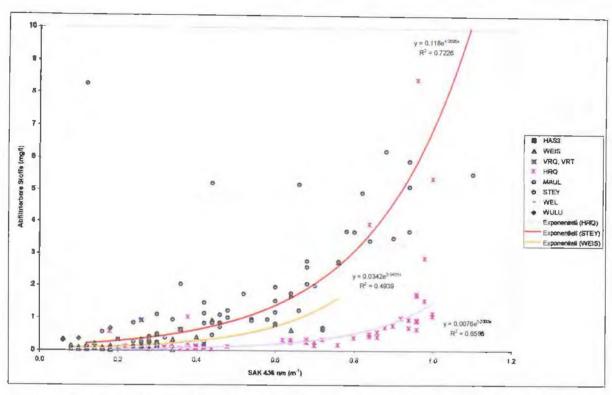


Fig. 16: Korrelativer Zusammenhang zwischen spektralem Absorptionskoeffizienten bei 436 nm und der Konzentration an abfiltrierbaren Stoffen. Für die Quellen WEIS, HRQ und STEY wurde zur besseren Veranschulichung ein exponentielles Regressionsmodell zugrundegelegt, das innerhalb der Gessamtverteilung der Datenpunkte zu einer deutlichen Auftrennung insbesondere Quellen HRQ und WEIS führt.

#### KATIONEN UND ANIONEN

#### **ALLGEMEINES**

Von den kationisch auftretenden anorganischen Inhaltsstoffen wurden analysiert: Natrium (Na ), Kalium (K), Calcium (Ca ) und Magnesium (Mg ), von den anionisch auftretenden die Alkalinität mit Berechnung als Hydrogencarbonat (HCO<sub>3</sub>), Chlorid (Cl ), Nitrat (NO<sub>3</sub>) und Sulfat (SO<sub>4</sub>).

In den nachfolgenden Ausführungen wird versucht, die Quellen nach den in der Datenbank verzeichneten lithologischen Verhältnissen am Austritt zu ordnen. Diese Vorgangsweise kann nur die Austrittsverhältnisse berücksichtigen und sagt zunächst nichts darüber aus, inwieweit auch der gesamte Aquifer aus diesen Gesteinen aufgebaut ist. Darüber hinaus ist auch zu erwarten, daß die Spezifizierung der Gesteinseinheiten, die im Rahmen von Quellenaufnahmen erfolgte, im Einzelfall zu allgemein gehalten ist, um die tatsächlichen hithologischen Verhältnisse zu charakterisieren. Eine detaillierte lithologische Zuordnung ist im allgemeinen während der Quellaufnahmen aus zeitökonomischen Gründen nicht üblich und bleibt normalerweise einer späteren Spezialuntersuchung vorbehalten. In der wahrscheinlich überwiegenden Zahl der Fälle wird die Quelle aus mehreren Gesteinseinheiten gespeist oder

liegt an einer zwei oder mehrere Gesteinseinheiten trennenden Störung. Die hier gewählte Vorgangsweise einer Gliederung nach Gesteinseinheiten schien vorteilhafter als eine Gliederung nach Einzugsgebieten, da letztere detaillierte Kenntnisse der lokalen oder regionalen hydrogeologischen Zusammenhänge voraussetzt. Dies würde für den Verfasser bedeuten, die genaue Position jeder Quelle im geologisch-geomorphologischen Umfeld selbst zu kennen, was den Rahmen des Auftrages einer Auswertung hydrochemischer Daten bei weitem sprengen würde.

Von zahlreichen Möglichkeiten einer Auswertung, die verschiedene Gliederungsarten bieten, wird auch bewußt auf eine umfangreiche mathematisch-statistische Analyse mittels multivariater Methoden verzichtet, sondern hierzu nur einige Ansätze geliefert, die sich wiederum auf einige wenige bedeutendere Quellgruppen beschränken, um auf deutlich hervortretende hydrochemisch voneinander abgrenzbare Typen hinzuweisen. Eines der Verfahren ist die Durchführung einer Korrelationsanalyse zwischen verschiedenen chemischphysikalischen Parametern, die erste Hinweise auf interessante Zusammenhänge liefert. In Erweiterung dieses Ansatzes könnte z.B. eine Clusteranalyse im Hinblick auf hydrochemische Typen oder eine Faktorenanalyse im Hinblick auf übergeordnete Einflußfaktoren Zusammenhänge deutlicher machen. Allerdings ist vor einer allzu euphorischen Anwendung derartiger Methoden zu warnen, da sie sachlogisch, d.h. in einem vorausgesetzten Ursache-Wirkungsgefüge niemals eindeutige Beweise für einen Zusammenhang erbringen, sondern allenfalls ein Hilfsmittel für Interpretationen darstellen.

Die neben dieser Zusammenfassung nach der Gesteinseinheit mit ausgewählten Parametern berechnete Korrelationsmatrix stellt damit nur ein Hilfsmittel dar, mögliche Muster oder Typen zu erkennen. Gleiche Typen sagen wiederum wenig über ein mögliches gemeinsames Einzugsgebiet aus, was nur durch zusätzliche hydrogeologische Untersuchungen erfaßt werden kann. Sie geben nur hydrochemische Ähnlichkeiten an, gewissermaßen eine Art "hydrochemischer Fazies" (zusammenfassend vgl. Anhang A-8n).

In weiterer Folge werden nach den Gesteinseinheiten die hydrochemischen Verhältnisse bei darin auftretenden Quellen und sonstigen Meßstellen (z.B. in einigen Fällen Ponore oder Vergleichsquellen, die außerhalb des Nationalparkgebietes liegen) in Übersichtsform beschrieben. Aus technischen Gründen wurden Diagramme zu diesen Quellen und Quellgruppen im Anhang A-8 ebenfalls nach Gesteinseinheiten gegliedert mit jeweils 8 Diagrammen zu charakteristischen Kennwerten zusammenfassend dargestellt. Es handelt sich dabei um folgende Darstellungen, deren Bedeutung einerseits im folgenden bzw. im Rahmen der Beschreibungen zu den einzelnen Gesteinseinheiten andererseits auch im Deckblatt zum betretfenden Anhang näher erläutert wird:

Zusammenhang der Äquivalentkonzentration von Hydrogencarbonat zur Äquivalentsumme aus Calcium und Magnesium.

- 2. Zusammenhang der Äquivalentkonzentration von Sulfat zur Äquivalentsumme aus Calcium und Magnesium.
- Zusammenhang der Äquivalentkonzentration von Chlorid zum Äquivalentverhältnis aus Kalium zu Chlorid.
- Zusammenhang der Äquivalentkonzentration von Chlorid zum Äquivalentverhältnis aus Natrium zu Chlorid.
- 5. Zusammenhang der Äquivalentkonzentrationen von Hydrogencarbonat und Magnesium.
- 6. DUROV-Diagramm zur Typisierung der zu dieser Gesteinseinheit gehörenden Meßstellen.
- 7. Zusammenhang der Sättigungsindizes von CO2(g) zu Calcit.
- 8. Zusammenhang der Sättigungsindizes von CO2(g) zu Dolomit.

Die Diagrammdarstellungen erfolgten auf Basis der Programme AQUACHEM (L. CALMBACH, 1997) und des thermodynamischen Berechnungsprogrammes PHREEQE (D.L. PARKHURST et al., 1995).

#### ZUSAMMENHANG VON HYDROGENCARBONAT MIT CALCIUM- UND MAGNESIUM

In Kalkwässern ist zu erwarten, daß das Erdalkali-Hydrogencarbonat-Äquivalentverhältnis, d.h. die Summe der Äquivalentkonzentrationen von Calcium und Magnesium praktisch gleich der des Hydrogencarbonats ist ([Ca<sup>+</sup> + Mg<sup>+</sup>]/HCO<sub>3</sub> ≈ 1). Bei Wässern aus evaporitischen Folgen, z.B. bei durch Gips beeinflußten Wässern, sollte dieses Verhältnis aber deutlich größer als 1 sein, da ein erheblicher Teil der zur Verfügung stehenden Erdalkaliionen an Sulfat oder Chlorid gebunden ist. Diese Zusammenhänge werden jeweils im **Diagramm 1 des Anhangs A-8a-k** dargestellt.

#### ZUSAMMENHANG VON SULFAT MIT CALCIUM- UND MAGNESIUM

Wenn nun das Verhältnis [Ca<sup>++</sup> + Mg<sup>++</sup>]/HCO<sub>3</sub> deutlich größer als 1 .ist, dann bleibt noch zu untersuchen, ob der dem HCO<sub>3</sub> nicht zur Verfügung stehende Anteil an Ca<sup>++</sup> und Mg<sup>+-</sup> mehr an SO<sub>4</sub> oder an Cl<sup>+</sup> gebunden ist. Mit dem Erdalkali-Sulfat-Verhältnis [Ca<sup>++</sup> + Mg<sup>++</sup>]/SO<sub>4</sub> läßt sich dazu ein erster Überblick gewinnen, da bei Überwiegen von Sulfat eine Korrelation von Calcium und Magnesium mit Sulfat deutlicher ausfallen müßte als mit Chlorid. Diese Zusammenhänge werden jeweils im **Diagramm 2 des Anhangs A-8a-k** dargestellt.

#### ZUSAMMENHANG ZWISCHEN NATRIUM, KALIUM UND CHLORID

Die einwertigen Kationen Natrium und Kalium unterliegen in tonmineralreichen Sedimenten häufig einem Ionenaustausch, wobei in den meisten Fällen Natrium gegen Calcium eingetauscht wird. Diese Zusammenhänge konnten bei anderen Untersuchungen nicht nur hydrochemisch sondern auch petrographisch nachvollzogen werden (H.-P. LEDITZKY, 1978, 1981). Es kann daher das Ionen-Äquivalentverhältnis Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup> Hinweise auf Austauschvorgänge geben. Daneben ist aber zu berücksichtigen, daß bei Salinareinfluß (Haselgebirge, Salzlagerstätten) diese einfache Form nicht mehr ausreicht, darüber hinaus in anthropogen

beeinflußten Bereichen (landwirtschaftliche Nutzung bzw. mangelhafte Abwasserentsorgung) Kalium auch ein Verschmutzungsindikator sein kann, der das Äquivalentverhältnis Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup> nach 1 verschiebt, sodaß dann Kalium in fast gleichhoher Konzentration (in Einzelfällen sogar höher) wie Natrium auftritt. Der Zusammenhang Natrium zu Kalium ist im Anhang A-3 für alle Quellen aus der Quelldatenbank tabelliert.

Wie in einer früheren Arbeit (P. BAUMGARTNER et al., 1995:50ff) gezeigt wurde, konnte bei den Quellen des Mollner Beckens bzw. bei einigen Quellen im Nordteil des Nationalparkgebietes eine Dreiergliederung erkannt werden, in welcher im Bereich der niedrigsten Konzentrationen die Steyernquelle (37-12-AB) lag und etwas erhöht alle beprobten Stellen zwischen Klein Lindtal und Wunderlucke. Eine Ausnahme bildete die Quelle 37-21-E, welche völlig eigenständig von den übrigen Gruppen abgesondert war und im Laufe des damals zur Verfügung stehenden Beprobungszeitraumes (1991-1993) auch in dieser Position verblieb. Bis auf die genannte Ausnahme, wiesen die ührigen Gruppen ein zugunsten des Kaliums verschobenes Verhältnis zwischen 1 und 4 auf. Nicht verwunderlich war, daß bei jeder Meßstelle die jeweils höchsten Natrium- und Kaliumwerte zu den typischen Niederwasserzeiten im Spätsommer, Frühherbst bzw. Hochwinter auftraten, was als Ausdruck für die besondere Mobilität dieser Ionen im Zusammenhang mit Verdünnungs- oder von Konzentrierungsprozessen bei Abflußereignissen interpretiert werden kann.

Die Darstellung des Kalium-Chlorid-Äquivalentverhältnisses (K+/Cl) zu Chlorid bzw. des Natrium-Chlorid-Äquivalentverhältnisses (Na+/Cl) zu Chlorid, bietet eine weitere Möglichkeit Austauschvorgänge bzw. Salinareinflüsse zu erkennen. Die besondere Darstellung erlaubt einerseits die absolute Chlorid-Äquivalentkonzentration einzuschätzen andererseits den auf das korrespondierende Kation Kalium oder Natrium entfallenden Anteil. Bei einem stöchiometrischen Verhältnis aus KCl oder NaCl, d.h. bei Vorliegen von Salz, würde sich im Diagramm eine Aufreihung der Datenpunkte entlang einer 45°-Geraden ergeben. Da dies im Nationalparkgebiet nicht der Fall ist, müssen K/Cl- oder Na/Cl-Verhältnisse von über 1 andere Ursachen haben, die mit den schon erwähnten anthropogenen Einflüssen zu tun haben können oder auf Austauschvorgängen beruhen. Diese Zusammenhänge werden in den Diagrammen 3 und 4 des Anhangs A-8a-k dargestellt.

#### ZUSAMMENHANG VON MAGNESIUM MIT HYDROGENCARBONAT

Die Darstellung des Zusammenhanges von Hydrogencarbonat zu Magnesium kann für eine Herkunftsbeurteilung aus dolomitisch betonten Gesteinsfolgen herangezogen werden. Bei deutlich positiver Korrelation sollte diese Beziehung eine lineare sein. Eine negativ lineare Beziehung weist wiederum auf Magnesium hin, das nicht an Hydrogencarbonat gebunden ist. Somit kann wieder mit Zusammenhängen mit Sulfat oder Chlorid gerechnet werden. Diese Zusammenhänge werden jeweils im **Diagramm 5 des Anhangs A-8a-k** dargestellt.

Als klassisches Instrument einer ersten Differenzierung zwischen Kalk- und Dolomiteinfluß gilt das Äquivalentverhältnis (Ca<sup>++</sup>/Mg<sup>++</sup>) der Ionenkonzentrationen von Calcium und Magnesium. Bei pauschaler Anwendung ist jedoch große Vorsicht geboten, da in Gebieten, in denen sich Wässer aus verschiedenen Aquiferen mischen oder in anthropogen beeinflußten Porengrundwasserfeldern, dieses Verhältnis u.U. nicht mehr aussagekräftig ist. Bei Aquiferen. z.B. in einheitlicher Wettersteinkalkfazies oder in Hauptdolomitfazies, werden sich die Wässer mit Hilfe des Calcium-Magnesium-Verhältnisses relativ gut beschreiben lassen. Ergänzend zur Darstellung im Diagramm 5 des Anhangs A-8a-k wurden daher für jede einzelne Quelle auch die Werte des Calcium-Magnesium-Äquivalentverhältnisses im Anhang A-3 tabelliert.

## DIE TYPISIERUNG VON QUELLEN IM DUROV-DIAGRAMM

Bei der Vielzahl von Quellen aus unterschiedlichen Gesteinseinheiten und zusätzlich von über eine längere Beobachtungsperiode verteilten hydrochemischen Analysen zu jeder Quelle liegt es nahe, nach einer geeigneten Typisierung zu suchen. Dazu gibt es in der Literatur verschiedene Ansätze der Charakterisierung. Die Typisierung nach chemischen Inhaltsstoffen wurde schon weiter oben unter verschiedenen Gesichtspunkten durchgeführt. Bisher aber waren dies Darstellungen mit Hilfe von zwei oder drei Parametern. Eine Typisierung, die auf einen Blick den gesamten Ioneninhalt zum Ausdruck bringt, bieten sogenannte Dreiecksdiagramme und ihre Kombinationen wie z.B. das hier gewählte DUROV-Diagramm (G. V. CHILINGAR, 1956), das einerseits die Kationen andererseits die Anionenverteilung in Dreisecksdiagrammen veranschaulicht und die ionogene Gesamtmineralisierung mit Hilfe eines Quadratdiagramms. Die Eckpunkte der Dreiecksdiagramme entsprechen dabei einer maximalen Ionenkonzentration von jeweils 100% (bezogen auf die Kationen- oder Anionen-Äquivalentsumme). Da gerade bei kalkalpinen Wässern die Konzentrationen an den Alkaliionen Natrium und Kalium bzw. an Chlorid oder Nitrat im allgemeinen sehr niedrig sind gegenüber den Konzentrationen an Erdalkaliionen Calcium und Magnesium bzw. gegenüber Hydrogenearbonat und Sulfat, würden die Datenpunkte im Diagramm sich jeweils nur an einer Stelle konzentrieren und die Lesbarkeit äußerst schlecht sein. Aus diesem Grunde kann man die Konzentrationen der nur mit geringem Anteil vertretenen Ionen mit einem willkürlichen, für die Darstellung brauchbaren Faktor multiplizieren und somit besser aufgelöst darstellen. Die Multiplikation mit einem Faktor ergibt natürlich eine völlig andere Ionenzusammensetzung, die im Diagramm dargestellten Quellen werden aber alle gleichbehandelt, sodaß die relativen Unterschiede zueinander bestehenbleiben. Der Zahlenwert des verwendeten Faktors wird daher bei der Darstellung neben den Ionen, bei denen er abgewendet wird, notiert. Durch diese Vorgangsweise gelingt es auch, Gruppenbildungen besser zu erkennen. Diese Zusammenhänge werden jeweils im Diagramm 6 des Anhangs A-8a-k gleichzeitig mit der für die Quellen maßgebenden Legende dargestellt.

## SONSTIGE IONEN-ÄQUIVALENTVERHÄLTNISSE

# Das Sulfat-Chlorid-Äquivalentverhältnis

Ähnlich wie das Natrium-Kalium-Äquivalentverhältnis gibt auch das Sulfat-Chlorid-Äquivalentverhältnis einen Hinweis auf Salinareinfluß. Wässer aus alpinen Salzlagerstätten würden wahrscheinlich ein relativ hohes Natrium/Kalium- bei gleichzeitig geringem Sulfat/Chlorid-Äquivalentverhältnis aufweisen. Damit ergibt sich auch eine erste Möglichkeit der Auftrennung von Salzeinfluß zu Einfluß aus Gipsvorkommen.

# Das Hydrogencarbonat-Sulfat-Äquivalentverhältnis

Als Kontrollparameter kann zum vorhergehenden Äquivalentverhältnis das Resultat aus HCO<sub>3</sub> /SO<sub>4</sub> <sup>-2</sup> herangezogen werden, daß bei reinen Carbonatwässern weit über 20 liegt, jedoch bei zunehmendemSulfat-Einfluß unter 10 liegt.

Diese Ionen-Äquivalentverhältnisse sind neben einigen weniger gebräuchlichen, die hier nicht weiter interpretiert werden, im Anhang A-3 tabelliert.

# DAS CARBONAT-KOHLENSÄURE-GLEICHGEWICHT UND SÄTTIGUNGSZUSTÄNDE GEGENÜBER MINERALPHASEN

Die bisher beschriebenen Ionen-Äquivalentverhältnisse aus der hydrochemischen Analyse werden vor allem deskriptiv zu einer Typisierung der Wässer herangezogen, lassen aber oft keine eindeutige Interpretation zu. Mit Hilfe thermodynamischer Berechnungen kann aber näher auf den Gesteinsbestand eingegangen werden. Ergebnis derartiger Berechnungen ist die Feststellung, bis zu welchem Grad ein Wasser in der Lage ist, bezüglich bestimmter Mineralphasen (stark vereinfacht "Gestein") lösend oder ausfällend zu wirken. Da das entnommene Wasser das Endprodukt der hydrogeochemischen Prozesse im Aquifer am Endpunkt einer Entwicklungsreihe darstellt, repräsentiert es einen Sättigungszustand bezüglich bestimmter chemischer Inhaltsstoffe und steht in einem dynamischen Gleichgewicht mit den angegebenen Mineralphasen. Zu beachten ist aber auch, daß in den thermodynamischen Berechnungen keinerlei Zeitinformation, d.h. keine Information über die Kinetik einer chemischen Reaktion eingeht und das aus diesem Grunde nur die Fähigkeit eines Wassers, lösend oder fällend zu sein, dargestellt wird. Ob tatsächlich Calcit bei Übersättigungen ausfällt oder nicht, hängt von vielen anderen Begleitumständen ab, die im Detail untersucht werden müssen. Allerdings könnte bei einem Wasser mit Übersättigung bzgl. Calcit nachgeprüft werden, ob bei der betreffenden Quelle z.B. tatsächlich Kalksinter ausgefällt wurde oder nicht.

Berechnungen dieser Art gestalten sich sehr aufwendig; sodaß aus diesem Grunde Rechenprogramme entwickelt wurden (A.H. TRUESDELL & B.F. JONES; 1974; L.N.

PLUMMER et al., 1976; D.L. PARKHURST et al., 1990, 1995), mit deren Hilfe man eine Vielzahl von chemischen Spezies und Mineralphasen untersuchen kann, was vom Umfang der Bestimmungen und der Zahl der berücksichtigten Parameter abhängt. So ist es z.B. sinnlos, bzgl. Eisenspezies zu berechnen, wenn zwar Eisen bestimmt wurde, aber kein Redoxpotential gemessen wurde. Da in den vorliegenden Analysen nur die ionaren Hauptbestandteile (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>+2</sup>, Mg<sup>+2</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>) aufscheinen, können - soferne Temperatur und der pH-Wert mitgemessen wurde, an sinnvollen Mineralphasen die Sättigungszustände bezüglich Calcit, Dolomit und Gips berechnet werden. Darüber hinaus wären noch einige andere Carbonatmineralien erfaßbar wie z.B. Aragonit, Magnesit und Anhydrit. Im allgemeinen sind aber kalkalpine Wässer, soferne sie nicht gerade im Kontakt mit einer entsprechenden Minerallagerstätten stehen bzgl. dieser Mineralphasen weit untersättigt, sodaß diese außer Betracht bleiben können.

Die Berechnungen im vorliegenden Projekt erfolgten mittels des Programmes PHREEQE von D.L. PARKHURST et al. (1990). Die Interpretationen erfolgen auf Basis zweier getrennter Diagramme, nämlich des Zusammenhanges zwischen CO2-Partialdruck im Wasser und den Mineralphasen Calcit und Dolomit. In den Diagrammen fällt zunächst auf, daß Calcit- oder Dolomit-Sättigungsindizes mit sinkendem CO2-Partialdruck (vereinfacht bei sinkendem "Kohlensäuregehalt") ansteigen. Dies bedeutet, daß mit steigendem Calcit-Sättigungsindex die Wahrscheinlichkeit von Ausfällungserscheinungen zunimmt. Wasser im Gleichgewicht mit dem CO<sub>2</sub> der Atmosphäre (log (p[CO<sub>2</sub>]) ≈ -3.5 oder 10<sup>-3.5</sup>), wie dies z.B. bei Oberflächengerinnen (37-21-KST; Krumme Steyrling) der Fall ist, fallen durch einen hohen Index auf, sind andererseits aber nicht mehr in der Lage, ohne vorhergehende Ausfällung von Calcit neuen zu lösen. Wässer mit niedrigem Calcit-Sättigungsindex, wie etwa 35-37-B oder 37-19-Ksa, sind untersättigt und an gelöstem freiem CO2 angereichert, daher noch in der Lage, weiteren Calcit bei gleichem CO2-Gehalt zu lösen. Damit sind die beiden Extreme umrissen. In den Diagrammen fällt außerdem auf, daß bei bestimmten Quellen die Werte mehr streuen als andere. Im Normalfall "wandern" bei pH-Wert-Änderungen ein und desselben Wassers die Datenpunkte entlang einer negativ geneigten Geraden hin und her, wobei sich die Lage (Achsenabschnitt) der Geraden im Diagramm nicht wesentlich verändert. Bei einigen Quellen führen aber Mischungsprozesse mit Fremdwasserkomponenten zu Parallelverschiebungen dieser Geraden oder zu irregulären Punktwolken. Ursache dieses Verhaltens kann die Schneeschmelzwasser oder Niederschlagswasser nach heftigen Beimischung von Gewitterregen sein. Dabei erfolgt ein Eintrag von Wässern, deren CO2-Gehalt mehr oder weniger mit dem atmosphärischen im Gleichgewicht steht. Bei sonst gleicher chemischer Zusammensetzung kann aber eine Parallelverschiebung dieser Geraden auch durch reine Temperaturänderung erfolgen. Die Änderung erfolgt in diesem Falle nicht im mathematischen Sinne parallel sondern nach einer nicht-linearen Funktion. Liegen nur wenige Meßwerte vor, so ist dieser Unterschied allerdings nicht erkennbar.

Die Begründung, warum eine Wertegruppe im Diagramm zu höheren Sättigungsindizes verschoben ist, die andere weniger, liegt neben dem für Lösungsprozesse zur Verfügung stehenden Kalk, der entsprechenden Kontaktzeit und neben dem Wasserumsatz zu einem wesentlichen Teil an der Anlieferung von CO<sub>2</sub>. Da mit atmosphärischem CO<sub>2</sub> in Karstgebieten bald ein Gleichgewicht erreicht wird, müssen bei Verschiebung des CO<sub>2</sub>-Partialdruckes zu höheren Werten, andere Lieferbedingungen herrschen. Als eine zusätzliche Quelle für CO<sub>2</sub> ist die Vegetation zu betrachten. Das bedeutet, daß bei Grünkarstverhältnissen (Kalkvoralpen wie Sengsengebirge) im Gegensatz zum Kahlkarst (Kalkhochalpen wie Totes Gebirge) aus der Vegetationszone CO<sub>2</sub> nachgehiefert wird. Wässer, die solcherart beeinflußt sind, stammen meist aus den Niederwasserzeiten des Sommerhalbjahres.

Zu welchem Zeitpunkt ein Sättigungszustand eines Wassers bzgl. bestimmter Mineralphasen zu erwarten ist, hängt im wesentlichen von der Verweilzeit des Wassers im Untergrund ab, also von den Speichereigenschaften des Aquifers.

Um die Dynamik der Änderung von Sättigungszuständendient zu charakterisieren, wäre es von Interesse, genauere Schüttungsinformationen bzw. eine bessere Zeitauflösung zu haben, sodaß dann ereignisabhängige Auswertungen für die Quellen möglich wären, bei denen im Laufe der Zeit längere Meßreihen zustandekommen. Eine solche Möglichkeit wäre bei gezieltem Ausbau des DKM mit entsprechenden Sensoren für die physikalischen Parameter gegeben, sodaß mehr Freiraum für die eigentliche Probenentnahme zur Verfügung stünde.

#### QUELLEN AUS HASELGEBIRGE, GUTENSTEINER KALK UND REICHENHALLER SCHICHTEN

Diagramme: Anh. A-8a

Für die aus Haselgebirge austretenden Quellen läßt sich keine Korrelationsmatrix erstellen, da in der Datenbank nur zwei Austritte mit dieser Zuordnung verzeichnet sind (TROJ und TROJ2) und darüber hinaus nur für die Quelle TROJ eine einzige Analyse vorhanden ist. Diese spiegelt mit einem Sulfatgehalt von über 1300 mg/l deutlich die Herkunft der Quelle aus gipsführendem Haselgebirge wider. Die Analyse ist zusammen mit denen aus den Gutensteiner Kalken und und aus den Reichenhaller Schichten in den Diagrammen des Anhang A-8a eingetragen, wo in den Diagrammen 1 und 6-8 die Quelle TROJ sich durch den hohen Sulfatgehalt als "Ausreißer" von den übrigen deutlich abheht. In den übrigen Diagrammen wurde auf eine Darstellung dieser Quelle verzichtet, um die Lesbarkeit nicht weiter zu beeinträchtigen. Eine deutliche Gruppenbildung mit Differenzierung zwischen Quelle ROK und SAG zeigt sich bei den Zusammenhängen zwischen Natrium, Kalium und Chlorid. Bei den Sättigungsindizes für Calcit und Dolomit zeigt die Quelle ROK ein klassisches Verhalten, was durch die Eintragung einer Regressionsgeraden illustriert wird, während dies für die Quelle SAG nicht der Fall ist.

Die gemeinsame Betrachtung der Schichtglieder mit Ausnahme des Haselgebirges erfolgte aufgrund ihrer wechselweisen faziellen Vertretung als stratigraphisch Hangendes von Werfener Schichten, wobei letztere im Nationalparkgebiet nur untergeordnet vertreten sind.

Tab. 10: Korrelationsmatrix hydrochemischer Parameter der in Gutensteinerkalken (GUK) befindlichen Entnahmestellen SAG, SAG2 und HANS und der in Reichenhaller Schichten (REICH) befindlichen Quelle ROK. Korrelationskoeffizienten > 0.5 sind kursiv und unterstrichen hervorgehoben. In der darunterliegenden Teiltabelle sind noch die Anzahlen der für die Korrelation herangezogenen Datenpaare in einer Matrix zusammengestellt.

Spezies	Na"	K,	Ca**	Mg <sup>™</sup>	HCO3	cr	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	pH
Na*	1.000	0.065	-0.154	0.599	-0.377	0.612	0.009	0.697	-0.125
K <sup>+</sup>		1.000	-0.249	0.713	-0.518	0.685	-0.158	0.718	-0.360
Ca <sup>™</sup>			1.000	-0.232	0.713	-0.275	0.190	-0.270	-0.269
Mg**				1.000	-0.639	0.859	-0.134	0.947	-0.226
HCO3.					1.000	-0.619	-0.005	-0.661	0.007
CI						1.000	0.120	0.943	-0.408
NO <sub>3</sub>							1.000	-0.083	0.115
SO <sub>4</sub>								1.000	-0.329
рН									1.000

Anzahi	Na*	K*	Ca <sup>™</sup>	Mg <sup>™</sup>	HCO3	Cl	NO <sub>3</sub>	SO,	pH
Na⁺	16	15	15	15	15	14	15	15	15
K <sup>+</sup>		16	15	15	15	14	15	15	15
Ca <sup>™</sup>			16	15	15	14	15	15	15
Mg <sup>↔</sup>				16	15	14	15	15	15
HCO3					16	14	15	15	15
Cl						16	14	14	14
NO <sub>3</sub>							16	15	15
SO <sub>4</sub>								16	15
pH									16

Die Korrelationsmatrix zeigt auffallend hohe Korrelationskoeffizienten der Kationen Natrium (Na<sup>+</sup>), Kalium (K<sup>-</sup>) und Magnesium (Mg<sup>++</sup>) mit den anionischen Bestandteilen Chlorid (Cl<sup>-</sup>) und Sulfat (SO<sub>4</sub><sup>-</sup>), wobei dadurch indirekt auch die genannten Kationen bzw. Anionen untereinander relativ hoch korreliert sind. Weiters ist damit auch eine negative Korrelation des Mg<sup>++</sup> mit dem Hydrogencarbonat (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) bzw. des letzteren mit den Anionen Cl<sup>-</sup> und SO<sub>4</sub><sup>-</sup> verbunden, während Ca<sup>++</sup> erwartungsgemäß nur mit dem HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> eine höhere Korrelation zeigt. Diese Verhältnisse werden auch aus anderen Gebieten der Nördlichen Kalkalpen für Gesteine der Untertrias für typisch erachtet. Es scheint sich damit auch in den hydrochemischen Analysen der Einfluß von evaporitisch betonten Gesteinsfolgen zu bestätigen.

#### QUELLEN AUS DEM WETTERSTEINKALK

Diagramme: Anh. A-8b

Die größte Gruppe von Quellen ist in der Datenbank Quelldat als Austritte im Wettersteinkalk verzeichnet, darunter auch die typischen Karstquellen GOLD, HAS2 und HAS3 aus dem

Bereich des Reichraminger Hintergebirges und die Gruppe der Quellen und Meßstellen des Hinteren Rettenbaches (HRQ3, HRQ, HRQ-DKM) auf der Südseite des Sengsengebirges.

Tab. 11: Korrelationsmatrix hydrochemischer Parameter der in Wettersteinkalken (TWK) befindlichen Entnahmestellen GEIER, GOLD, HAS2, HAS3, AHO, JOEA, VRT, VRQ, OFEI, KALT, KWK, PALT, ROSE, FIBA, FIQ, MKG, MERK, BUW, BUDU, REH0 bis REH8, HRQ3, HRQ, HRQ-DKM und ROHR.. Korrelationskoeffizienten > 0.5 sind kursiv und unterstrichen hervorgehoben. In der darunterliegenden Teiltabelle sind noch die Anzahlen der für die Korrelation herangezogenen Datenpaare in einer Matrix zusammengestellt.

Spezies	Na*	K*	Ca <sup>™</sup>	Mg <sup>↔</sup>	HCO3	Cl	NO <sub>3</sub>	SO4	pH
Na*	1.000	0.457	0.418	0.344	0.385	0.789	0.085	0.726	-0.243
K <sup>+</sup>		1.000	0.375	0.442	0.477	0.298	0.086	0.389	-0.332
Ca <sup>↔</sup>			1.000	0.480	0.674	0.458	-0.015	0.492	-0.307
Mg <sup>++</sup>				1.000	0.779	0.341	0.188	0.563	-0.343
HCO3					1.000	0.415	-0.052	0.530	-0.280
Cl						1.000	0.043	0.757	-0.222
NO <sub>3</sub>							1.000	0.048	-0.086
SO <sub>4</sub>								1.000	-0.323
pH									1.000

Anzahi	Na*	K*	Ca <sup>™</sup>	Mg**	HCO <sub>3</sub>	CI.	NO <sub>3</sub>	SO4	pH
Na*	410	236	238	238	238	235	239	239	232
K <sup>+</sup>		410	282	282	281	273	282	282	275
Ca <sup>++</sup>			410	374	366	316	374	345	355
Mg <sup>↔</sup>				410	366	316	374	345	355
HCO2.					410	316	367	342	350
Cl						410	317	317	309
NO3							410	346	356
SO4								410	334
pH									410

Auch bei diesen Quellen scheinen höhere Korrelationskoeffizienten für Sulfat mit den Kationen auf, jedoch nimmt der Salinareinfluß, repräsentiert durch Chlorid, insofern ab als die Korrelation nur mehr mit Natrium sehr hoch ist. Für die meisten Quellen besteht ein vermutlich mit dem Dargebot verbundener linearer Zusammenhang der Erdalkaliionen Ca und Mg sowohl bei HCO<sub>3</sub>- als auch bei Sulfat (SO<sub>4</sub><sup>-</sup>). Aus diesem Schema fallen im wesentlichen die Quellen GOLD, HAS2, HAS3 und ROSE, die offensichtlich einen engeren Kontakt mit Sulfat-Lieferanten haben müssen, da sie sich deutlich von den übrigen Quellen absetzen. Bei den Sättigungsindizes sind stärkere Untersättigungen bzgl. Calcit oder Dolomit zu sehen als bei den Quellen aus den Gutenstein Kalken und Reichenhaller Schichten.

#### QUELLEN AUS OPPONITZER SCHICHTEN

Diagramme: Anh. A-8c

Unter den Quellen aus Opponitzer Schichten sind wiederum Austritte aus regional sehr verschiedenen Gebieten zu finden u.a. eine der größten Karstquellen des Sengsengebirges, die

Steyernquelle (STEY). Aufgrund der Größe ihres Dargebotes wird gerade bei der Steyernquelle offensichtlich, daß der zugehörige Aquifer, aus welchem sie gepeist wird, nicht allein in den regional sonst eher spärlich vertretenen Opponitzer Schichten liegen kann, und daß das Einzugsgebiet sicherlich in die höherliegenden Anteile der Sengsengehirgs-Nordseite reicht und daher die Angabe der Lage des Austrittes in den Opponitzer Schichten nur den offensichtlichen Austrittsgrund repräsentiert, d.h. daß die Opponitzer Schichten gegenüber den besser hydrographisch wirksamen Gesteinen des eigentlichen Aquifers eine relative Stauerfunktion ausüben. Inwieweit die Quelle KÖHL bei Klein Lindtal in diese Gruppe gehört, muß vorläufig offenhleiben, da auch dort die in der Nähe aufgeschlossenen Opponitzer Schichten den vermutlichen Austrittgrund darstellen aber nicht das eigentliche Aquifergestein. Von der Anzahl der Quellen handelt es sich um die zweitgrößte Gruppe von Austritten.

Tab. 12: Korrelationsmatrix hydrochemischer Parameter der in Opponitzer Schichten (OPPS) befindlichen Entnahmestellen AMQ, AMQI, SIQ, STEYÜ, STEY, HIL und KÖHL. Korrelationskoeffizienten > 0.5 sind kursiv und unterstrichen hervorgehoben. In der darunterliegenden Teiltabelle sind noch die Anzahlen der für die Korrelation herangezogenen Datenpaare in einer Matrix zusammengestellt.

Spezies	Na*	K*	Ca <sup>↔</sup>	Mg <sup>↔</sup>	HCO3.	CL	NO <sub>3</sub>	SO4	pH
Na*	1.000	0.728	0.481	0.498	0.478	0.454	-0.194	0.440	-0.232
K <sup>+</sup>		1.000	0.298	0.321	0.375	0.507	-0.193	0.331	-0.127
Ca <sup>↔</sup>			1.000	0.795	0.769	0.404	-0.361	0.912	-0.572
Mg <sup>↔</sup>				1.000	0.812	0.432	-0.356	0.672	-0.571
HCO <sub>3</sub>					1.000	0.472	-0.501	0.667	-0.505
Cl				1		1.000	-0.168	0.373	-0.112
NO <sub>3</sub>							1.000	-0.266	0.292
SO <sub>4</sub>								1.000	-0.453
рН									1.000

Anzahl	Na*	K*	Ca**	Mg <sup>↔</sup>	HCO3	Cl	NO <sub>3</sub>	SO4-	pH
Na*	201	0 142.0	142	142	141	142	142	142	138
K*		201	144	144	143	144	144	144	140
Ca <sup>↔</sup>			201	179	173	159	178	168	173
Mg <sup>↔</sup>				201	173	159	178	168	173
HCO3					201	158	172	165	167
Cl				(-		201	159	159	155
NO <sub>3</sub>							201	167	172
SO <sub>4</sub>								201	164
рН									201

Die z.T. hohen Korrelationskoeffizienten der Erdalkaliionen mit Sulfat deuten auf Gipseinfluß hin, ohwohl die Opponitzer Schichten der mittleren Trias angehören und aus dem Gebiet keine karnischen Gipsvorkommen bekannt sind. Allerdings könnte dies auch ein Hinweise sein, auf tektonisch höherpositionierte tieftriadischen Gesteinseinschaltungen mit einem höheren Sulfatanteil. Auf jeden Fall ist dazu eine Detailanalyse ausständig. Bei den Korrelationen ist bei Interpretation für diese Quellen größere Vorsicht geboten, da insbesondere die Steyernquelle (STEY) mit an die 130 Datensätzen, d.h. mit etwa 65 % Anteil an der gesamten Stichprobe, überproportional eingeht und ein allfälliger Einfluß anderer Quellen dieser Gruppe dadurch

nicht zur Geltung kommt. Dies zeigt sich unter anderem daran, daß neben dem Einfluß von  $SO_4^-$  gleichzeitig auch eine hohe Korrelation von  $Ca^-$  und  $Mg^+$  mit dem  $HCO_3^-$  besteht.

Größere Unterschiede im Sättigungsindex für Gips, zeigen die Karstquellen wie die Steyernquelle (STEY) mit Sättigungsindizes < -2, womit ein Hinweis darauf besteht, daß die hohen Korrelationen mit Sulfat trotz des großen Einflusses der Daten der Steyernquelle nicht maßgebend sind. In der Gruppe der Wässer um Klein Lindtal treten nämlich z.T. die höchsten Sulfatgehalte und dementsprechend Sättigungsindizes mit Werten zwischen 0 und -1 auf, was im Vergleich zu den Karstquellen (der Sättigungsindex ist rechnerisch ein Logarithmus) eine bis zu zwei Zehnerpotenzen höhere Sättigung bedeutet.

Die Quellen 37-19-A, ABB (KÖHL), C, E, K und 37-21-E (EKW 240) befinden sich bezüglich CO<sub>2</sub>-Partialdruck im mittleren und unteren Bereich und bzgl. Calcitsättigung im indifferenten bis leicht untersättigten Milieu (P. BAUMGARTNER et al., 1995: 53f). Bemerkenswert ist aber die Konstanz ihrer hydrochemischen Zusammensetzung bzgl. der prozentualen Verteilung der ionaren Hauptbestandteile. Die sonst auftretende Variation erfolgt im wesentlichen nur durch Mischung sehr ähnlicher Wässer aber unterschiedlichen pH-Wertes (damit verbunden mit unterschiedlichem CO<sub>2</sub>-Gehalt). Wenn also die oben erwähnte prozentuale Verteilung der Hauptkomponenten sich nur in sehr engen Grenzen bewegt, dann ist zu vermuten, daß die Wässer einem einheitlichen geochemischen Milieu (nicht zu verwechseln mit einem einheitlichen hydrologischen Einzugsgebiet) entstammen. Unterschiedliche hydrologische Einzugsgebiete mit quantitativ unterschiedlichen Infiltrationsbedingungen könnten einen sehr änhlichen lithologischen und damit geochemischen Aufbau haben und sich im Bereich Klein Lindtal mischen. Die Quelle 37-21-E liegt dabei abseits dieser Gruppe.

#### QUELLEN AUS DEM HAUPTDOLOMIT

Diagramme: Anh. A-8d

Von den hier genannten Quellen kann die Quelle WEIS als Typusbeispiel für eine Quelle aus einem Dolomitaquifer gelten. Durch die Absicherung des Datensets aufgrund zahlreicher Analysen kann damit auch ein hydrochemischer Typus begründet werden und zu Vergleichszwecken mit anderen Quellen zur Verfügung gestellt werden. Von den 95 Datensätzen stammen insgesamt 72 von der Quelle WEIS, d.h. ca. 76%. Deutlich fällt die Korrelation des Magnesium mit dem HCO3 auf, welche die zweithöchste aus allen untersuchten Gesteinseinheiten ist. Aussagekräftiger ist jedoch die deutliche Trennung von den übrigen Quellen dieser Gruppe (Diagramm 5, 7 und 8 des betreffenden Anhangs), wobei von allen untersuchten Quellen der höchste Sättigungsindex hzgl. Dolomit (zwischen -2.2 und -2.4) für die Quelle WEIS festzustellen ist. Die geringe Variationsbreite an Sulfat bedingt relativ hohe Korrelationen mit dem Calcium und Magnesium insbesondere für die Quelle LILA.

Tab. 13: Korrelationsmatrix hydrochemischer Parameter der in Hauptdolomit (HD) befindlichen Entnahmestellen JOEQ, LILA und WEIS. Korrelationskoeffizienten > 0.5 sind kursiv und unterstrichen hervorgehoben. In der darunterliegenden Teiltabelle sind noch die Anzahlen der für die Korrelation herangezogenen Datenpaare in einer Matrix zusammengestellt.

Spezies	Na <sup>†</sup>	K*	Ca <sup>↔</sup>	Mg <sup>↔</sup>	HCO3.	Cl	NO <sub>3</sub>	SO4	pН
Na <sup>†</sup>	1.000	0.441	0.572	0.288	0.259	0.900	-0.242	0.955	-0.153
K <sup>+</sup>		1.000	0.186	-0.013	-0.069	0.359	-0.127	0.389	-0.008
Ca <sup>↔</sup>			1.000	0.489	0.425	0.653	-0.072	0.613	-0.287
Mg <sup>↔</sup>				1.000	0.884	0.240	-0.285	0.219	-0.695
HCO3					1.000	0.246	-0.322	0.173	-0.702
Cl						1.000	-0.225	0.964	-0.126
NO <sub>3</sub>							1.000	-0.201	0.134
SO <sub>4</sub>								1.000	-0.120
рH									1.000

Anzahi	Na*	K,	Ca <sup>↔</sup>	Mg <sup>↔</sup>	HCO <sub>3</sub>	Cl	NO <sub>3</sub>	SO4"	pH
Na <sup>+</sup>	95	86	85	85	86	86	86	86	86
K*		95	85	85	86	86	86	86	86
Ca <sup>++</sup>			95	94	93	91	94	93	93
Mg <sup>↔</sup>				95	93	91	94	93	93
HCO3					95	92	94	93	93
Cl					X	95	92	92	92
NO <sub>3</sub>							95	94	94
SO <sub>4</sub>								95	93
pН									95

#### QUELLEN AUS DEM DACHSTEINKALK

Diagramme: Anh. A-8e

Die hier zusammengfaßten Quellen treten im wesentlichen aus Dachsteinkalken aus, wobei anzumerken ist, daß bei der Quelle STUR (Steyr-Ursprung) sowohl Hauptdolomit als auch Dachsteinkalk eingetragen ist; weiters ist zu berücksichtigen, daß die hier angeführten Quellen STUR und PIES (Pießling-Ursprung) nicht mehr im Nationalparkgebiet liegen, sondern die zu den wichtigsten Quellen des im Westen an das Windischgarstner Becken anschließenden Toten Gebirges und des Warscheneckgebirges zählen. Diese Quellen werden in den Kampagnen zu Vergleichszwecken mitbeprobt.

Da die großen Karstquellen im wesentlichen aus sehr reinen Kalken innerhalb eines hochverkarsteten Gebirgsstockes stammen, ist einerseits eine deutliche Korrelation zwischen Calcium, Magnesium und Hydrogencarbonat zu sehen andererseits aber eine große Variabilität im Zuge von rasch ablaufenden Abflußprozessen zu sehen. Dies drückt sich auch durch eine relativ große Streuung bei den Sättigungsindizes (insbesondere bei Dolomit) aus und darüber hinaus mit stärkeren Untersättigung in Calcit-Sättigungsindex. So ist gerade beim Pießling-Ursprung eine relativ große Variationsbreite zu erkennen, die vermutlich durch Verdünnungsund Konzentrationsprozesse bei Abflußereignissen gesteuert werden und auf die relativ geringe

Verweildauer dieser Wässer deuten, was auch durch die isotopenhydrologischen Untersuchungen von T. DINCER et al. (1972) in diesem Sinne interpretiert wird. Bei den Korrelationen ist weiters zu beachten, daß die 21 Datensätze des Pießling-Ursprungs in der Berechnung 70 % aller verwendeten Datensätze dieser Gruppe ausmachen und vom Steyr-Ursprung nur zwei Analysen vorliegen.

Tab. 14: Korrelationsmatrix hydrochemischer Parameter der in Dachsteinkalk (TDK) befindlichen Entnahmestelle LABA, PIES, STUR, und TEIU. Korrelationskoeffizienten > 0.5 sind kursiv und unterstrichen hervorgehoben. In der darunterliegenden Teiltabelle sind noch die Anzahlen der für die Korrelation herangezogenen Datenpaare in einer Matrix zusammengestellt.

Spezies	Na*	K*	Ca <sup>™</sup>	Mg <sup>™</sup>	HCO3	CI	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	pH
Na <sup>†</sup>	1.000	0.145	0.701	-0.021	0.235	0.988	0.431	0.941	-0.472
K <sup>+</sup>		1.000	0.480	-0.277	0.231	0.273	0.002	0.350	-0.513
Ca <sup>++</sup>			1.000	-0.373	0.302	0.746	0.421	0.847	-0.556
Mg <sup>⁺⁺</sup>				1.000	0.261	-0.087	-0.262	-0.246	0.300
HCO3					1.000	0.203	0.003	0.193	0.123
Cl						1.000	0.434	0.951	-0.509
NO <sub>3</sub>							1.000	0.503	-0.093
SO <sub>4</sub>								1.000	-0.520
рН									1.000

Anzahl	Na*	K*	Ca <sup>™</sup>	Mg**	HCO <sub>3</sub>	CI.	NO <sub>3</sub>	SO4	pH
Na*	30	20	22	22	22	20	21	21	22
K*		30	22	22	22	18	21	21	22
Ca <sup>↔</sup>			30	30	30	22	29	27	30
Mg <sup>™</sup>				30	30	22	29	27	30
HCO3					30	22	29	27	30
CI						30	22	22	22
NO <sub>3</sub>							30	27	29
SO <sub>4</sub>								30	27
pH									30

## QUELLEN AUS PLATTENKALKEN UND OBERRHÄTKALKEN

Diagramme: Anh. A-8f

Aufgrund ihrer sehr geringen Verbreitung innerhalb des Nationalparkgebietes sind diese Gesteinseinheiten im Vergleich mit den übrigen nur von untergeordneter Bedeutung. Auch sind größere Quellaustritte nicht sehr häufig. Die Zusammenfassung in diesem Rahmen erfolgte aber auch wegen ihrer im allgemeinen startigraphisch hangenden Position zum Dachsteinkalk und es fallen zu diesem große Ähnlichkeiten auf, was schon aufgrund der faziellen Ähnlichkeiten zwischen Dachsteinkalk und Platten- bzw. Oberrrhätkalken zu erwarten ist. Von den verwendeten Daten sind die der Quelle aus der Sonntagmauer (SONN) mit 60% vertreten. Sie zeigen eine hohe Variabiltät in den Sättigungsindizes und eine starke Untersättigung bzgl. Dolomit, der Magnesiumeinfluß ist mit Ausnahme bei den Quellen RIEG und RIEG1A von untergeordneter Bedeutung, der des Calciums dafür umso stärker, wobei bei der Quelle SONN

die Summe aus Calcium und Magnesium zum Hydrogencarbonat ebenso wie zum Sulfat in linearer Beziehung steht. Deutlich zu trenn von der Quelle SONN sind in diesen Diagrammen die Quellen RIEG und RIEG1A.

Tab. 15: Korrelationsmatrix hydrochemischer Parameter der aus Plattenkalken (PK) austretenden Quellen RIEGIA und RIEG und der aus Oberrhätkalken (ORK) austretenden Quellen FEIQ und SONN. Korrelationskoeffizienten > 0.5 sind kursiv und unterstrichen hervorgehoben. In der darunterliegenden Teiltabelle sind noch die Anzahlen der für die Korrelation herangezogenen Datenpaare in einer Matrix zusammengestellt.

Spezies	Na*	K*	Ca <sup>™</sup>	Mg <sup>↔</sup>	HCO3	Cl	NO <sub>3</sub>	SO	pH
Na*	1.000	0.144	0.605	-0.287	-0.058	0.389	0.342	0.255	0.102
K <sup>+</sup>		1.000	0.536	0.225	0.293	0.041	0.036	0.418	-0.023
Ca <sup>™</sup>			1.000	0.149	0.508	0.190	0.120	0.497	0.261
Mg <sup>™</sup>				1.000	0.797	0.549	0.471	0.769	-0.177
HCO <sub>3</sub>					1.000	0.567	0.349	0.847	0.039
CI						1.000	0.669	0.693	-0.082
NO <sub>3</sub>							1.000	0.397	-0.028
SO <sub>4</sub>								1.000	0.134
рН									1.000

Anzahl	Na*	K*	Ca <sup>++</sup>	Mg <sup>↔</sup>	HCO <sub>3</sub>	CI	NO <sub>3</sub>	SO4	pH
Na <sup>+</sup>	30	18	17	17	18	17	18	18	17
K*		30	17	17	18	17	18	18	17
Ca <sup>↔</sup>			30	29	28	21	29	23	27
Mg <sup>™</sup>	Fu.			30	28	21	29	23	27
HCO3.					30	22	29	24	27
CI.						30	22	22	20
NO3							30	24	28
SO <sub>4</sub>								30	22
рН									30

#### QUELLEN AUS JURAKALKEN

Diagramme: Anh. A-8g

Die hier betrachteten Quellen, deren Austritte in Jurakalken liegen, stammen einerseits aus dem Bereich Feichtau und Niklbach (FEI-PO, FEIS, NIQ6 und NIQ), andererseits (LAUS) aus der weit entfernten SE-Ecke des Nationalparkgebietes. Eine genauere Differenzierung der lithologischen Einheiten ist bislang nicht verfügbar, sodaß zu erwarten ist, daß hier Quellen zusammengefaßt werden, die bei genauerer Kenntnis der Verhältnisse besser zugeordnet werden können (z.B. zum Hierlatzkalk). Gegenüber den Quellen aus den den Plattenkalken und den Oberrhätkalken unterscheidet sich der Chemismus bzgl. des Zusammenhanges der Erdalkaliionen mit dem Hydrogencarbonat und dem Sulfat nicht sehr stark. Die insgesamt höhere Mineralisierung bei der Quelle LAUS drückt sich in einer ausgeprägten Gruppierung abseits der übrigen Quellen aus, was auch bei Sättigungsindizes zu bemerken ist. Noch größere

Ähnlichkeit mit den Quellen der vorgenannten Gruppe weisen die Wässer der Niklbachquelle (NIQ) mit noch größeren Untersättigungen bzgl. Calcit als die aus Plattenkalken auf.

Tab. 16: Korrelationsmatrix hydrochemischer Parameter der in Jurakalken (JUK) befindlichen Entnahmestellen LAUS, FEI-PO, FEIS, NIQ6 und NIQ. Korrelationskoeffizienten > 0.5 sind kursiv und unterstrichen hervorgehoben. In der darunterliegenden Teiltabelle sind noch die Anzahlen der für die Korrelation herangezogenen Datenpaare in einer Matrix zusammengestellt.

Spezies	Na	K*	Ca <sup>++</sup>	Mg <sup>↔</sup>	HCO3	Cl	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	pH
Na <sup>+</sup>	1.000	-0.178	0.439	0.151	0.146	0.367	0.259	0.249	-0.513
K*		1.000	0.106	0.073	-0.025	-0.337	-0.056	-0.004	0.033
Ca <sup>™</sup>			1.000	0.480	0.469	0.408	0.126	0.568	-0.228
Mg <sup>↔</sup>				1.000	0.902	0.244	-0.197	0.802	-0.021
HCO <sub>3</sub>					1.000	0.311	-0.317	0.840	-0.045
Cr						1.000	0.371	0.552	0.013
NO <sub>3</sub>							1.000	-0.039	-0.279
SO <sub>4</sub>								1.000	-0.032
pH									1.000

Anzahl	Na*	K*	Ca <sup>™</sup>	Mg <sup>™</sup>	HCO <sub>2</sub>	Cl	NO <sub>3</sub>	SO4	pH
Na <sup>+</sup>	42	24	24	24	24	23	24	24	22
K*		42	24	24	24	23	24	24	22
Ca <sup>++</sup>			42	41	40	34	41	37	39
Mg <sup>™</sup>				42	40	34	41	37	39
HCO3					42	33	40	36	39
Cl						42	34	34	32
NO <sub>3</sub>							42	37	39
SO4								42	35
pH									42

#### QUELLEN AUS HIERLATZKALK

Diagramme: Anh. A-8h

Bei dieser Gruppe von Quellen sind die Korrelationskoeffizienten nur relativ schwach ausgeprägt, sodaß hier nachgeprüft werden müßte, inwieweit die geologische Zuordnung zu modifizieren wäre. Während der Zusammenhang der Summe der Erdalkaliionen mit dem Hydrogencarbonat für die Quelle MAUL und SCHW deutlich ausfällt, besteht für PRED-S und PRED-N dieser nur gegenüber dem Sulfat. Bei Caleit- und Dolomit-Sättigungsindizes fällt für die Quelle MAUL, SCHW, SULZ und SULZ-M eine relativ große Streuung auf, die auf den ausgeprägteren Karstquellencharkter zurückzuführen sein dürfte, während dies bei PRED-S und PRED-N oder auch EFF nicht in diesem Ausmaß der Fall ist. Insgesamt scheinen aufgrund der Verteilung der Sättigungsindizes ausgeprägte Mischungsprozesse durch rasche Zufuhr von Frischwasser nach Niederschlagsereignissen maßgebend zu sein.

Eine Auflösung könnte durch Analyse des zeitlichen Ablaufes der Sättigungsindex-Variation in bezug zur Schüttung erfolgen.

Tab. 17: Korrelationsmatrix hydrochemischer Parameter der aus Hierlatzkalken (HK) austretenden Quellen SULZ, SULZ-M, MAUL. ACKER, REUT, NÖHR, FARN, SCHW, PRED-S, PRED-N, TRAU, EFF, EFF-ALT, FEIA, RAMS, KRA und HOCH. Korrelationskoeffizienten > 0.5 sind kursiv und unterstrichen hervorgehoben. In der darunterliegenden Teiltabelle sind noch die Anzahlen der für die Korrelation herangezogenen Datenpaare in einer Matrix zusammengestellt.

Spezies	Na*	K*	Ca <sup>↔</sup>	Mg <sup>↔</sup>	HCO3	CI	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	pH
Na <sup>*</sup>	1.000	0.250	0.168	0.041	-0.041	0.383	-0.147	0.547	-0.172
K*		1.000	0.123	-0.125	-0.024	-0.003	-0.029	0.233	-0.330
Ca <sup>++</sup>			1.000	-0.033	0.257	0.236	0.107	0.246	-0.283
Mg <sup>™</sup>				1.000	0.568	0.290	-0.057	0.179	-0.036
HCO3					1.000	0.427	-0.017	0.236	-0.144
СГ						1.000	0.282	0.653	-0.193
NO <sub>3</sub>							1.000	0.084	-0.221
SO4								1.000	-0.166
pH									1.000

Spezies	Na*	K.	Ca**	Mg <sup>™</sup>	HCO <sub>2</sub>	CI	NO <sub>3</sub>	SO4	pH
Na*	180	0 95.0	95	92	93	93	95	95	90
K*		180	97	92	95	95	97	97	92
Ca <sup>™</sup>			180	162	158	131	166	145	158
Mg <sup>™</sup>				180	153	126	161	140	153
HCO3					180	130	159	143	150
CI						180	132	132	127
NO <sub>3</sub>							180	146	158
SO <sub>4</sub>								180	141
рН									180

#### QUELLEN AUS SCHRAMBACHSCHICHTEN, OBERALMER SCHICHTEN UND TITHONKALKEN

Diagramme: Anh. A-7i

In dieser Gruppe wurden einige wenige Quellen zusammengefaßt, wobei aufgrund der wenigen Analysen (bei HAGA überhaupt nur eine einzige) die Korrrelationsmatrix nicht sehr aufschlußreich ist, weil die Zufälligkeiten der Einzelanalyse viel zu stark durchschlagen. Dies zeigt sich auch daran, daß alle möglichen Einzelkorrelationen Werte größer als 0.5 zeigen und keinen eindeutigen Trend ausweisen. Auch die übrigen Diagramme des Anhang A-8i lassen keine besondere Gruppenbildung erkennen. Einzig bei der Quelle JAPO scheint eine Verschiebung zu etwas höheren Sulfat- und Hydrogencarbonatgehalten zu bestehen, da sich die Datenpunkte im DUROV-Diagramm in unmittelbarer Nähe zur Dreieckseite zwischen Sulfat und Hydrogencarbonat befinden, dies auch im Vergleich mit den Quellen aus allen anderen Gesteinseinheiten. Allerdings stellt dies aufgrund von 3 Analysen nur eine Interpretationsmöglichkeit dar, die bei Erhöhung der Analysenanzahl völlig anders aussehen kann.

Tab. 18: Korrelationsmatrix hydrochemischer Parameter der in Schrambachschichten (SCHBS) befindlichen Quelle 35-34-1-BC, der in Oberalmer Schichten (OALMS) befindlichen Entnahmestellen JAPO und JAID und der in Tithonkalken (TIK) befindlichen Entnahmestelle HAGA. Korrelationskoeffizienten > 0.5 sind kursiv und unterstrichen hervorgehoben. In der darunterliegenden Teiltabelle sind noch die Anzahlen der für die Korrelation herangezogenen Datenpaare in einer Matrix zusammengestellt.

Spezies	Na⁺	K*	Ca <sup>↔</sup>	Mg <sup>↔</sup>	HCO <sub>3</sub>	Cl	NO <sub>3</sub>	SO4	pH
Na*	1.000	0.910	0.993	0.625	0.600	-0.113	-0.481	0.498	0.636
K <sup>+</sup>		1.000	0.867	0.466	0.293	-0.436	-0.674	0.112	0.883
Ca <sup>™</sup>			1.000	0.328	0.569	0.087	0.064	0.568	0.759
Mg <sup>↔</sup>				1.000	0.857	0.892	-0.063	0.797	0.022
HCO3	To a second				1.000	0.722	0.097	0.857	0.154
CI.						1.000	0.944	0.496	-0.878
NO <sub>3</sub>							1.000	0.188	-0.325
SO <sub>4</sub>								1.000	-0.222
pH									1.000

Spezies	Na*	K*	Ca <sup>™</sup>	Mg <sup>™</sup>	HCO <sub>3</sub>	CI	NO <sub>3</sub>	SO4	pH
Na*	10	4	4	3	4	4	4	4	4
K*		10	4	3	4	4	4	4	4
Ca <sup>™</sup>			10	8	8	5	9	5	9
Mg <sup>↔</sup>				10	7	4	8	4	8
HCO3					10	5	8	5	8
Cr						10	5	5	5
NO <sub>3</sub>							10	5	9
SO <sub>4</sub>								10	5
рН									10

#### QUELLEN AUS GOSAU UND QUARTÄREN KONGLOMERATEN

Diagramme: Anh. A-8j

Von den hier dargestellten Quellen stammen 80% der Daten aus den Austritten der Rinnenden Mauer (RIM), während bei SAND, ASCH und BAUX nur jeweils eine Analyse, von der Quelle 35-39-A zwei Analysen vorliegen, die nicht mit den übrigen verglichen werden können. Die Korrelationskoeffzienten betrefen daher im wesentlichen nur die Quelle RIM. Diese zeigt eine große Konstanz im Verhältnis der Erdalkaliionen zu Hydrogencarbonat bzw. Sulfat, eine größere Variabilität bei Kalium und Chlorid aber kaum bei Natrium. Dies deutet auf einen gewissen Grad anthropogener Beeinflussung hin. Bei den Sättigungsindizes überdeckt die Quelle eine größere Spannweite, die aber eher jahreszeitlich entlang einer negativ geneigten Geraden und nicht quer dazu aufgrund von Zumischung von Frischwasser variieren. Generell ist eine starke Untersättigung gegeben, wobei sich die CO<sub>2</sub>-Partialdrücke fast an den der Atmosphäre angleichen, was aber im speziellen Fall auch mit den Entnahmebedingungen zu tun haben könnte. Zu erwähnen ist noch die Quelle ASCH, die im DUROV-Diagramm einen hohen Sulfateinfluß anzeigt, was auch im Diagramm 2 des betreffenden Anhanges zu sehen ist.

Tab. 19: Korrelationsmatrix hydrochemischer Parameter der in Gosausedimenten (GO) befindlichen Entnahmestellen SAND, ASCH und BAUX sowie der in quartären Konglomeraten (KO) befindlichen Entnahmestellen RIM und 35-39-A. Korrelationskoeffizienten > 0.5 sind kursiv und unterstrichen hervorgehoben. In der darunterliegenden Teiltabelle sind noch die Anzahlen der für die Korrelation herangezogenen Datenpaare in einer Matrix zusammengestellt.

Spezies	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>™</sup>	Mg <sup>↔</sup>	HCO3	Cl	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	pH
Na <sup>*</sup>	1.000	0.067	0.035	-0.107	-0.324	0.987	-0.302	0.404	-0.131
K <sup>+</sup>		1.000	-0.088	0.075	-0.307	0.204	-0.461	0.156	-0.106
Ca <sup>™</sup>			1.000	0.477	0.587	-0.012	0.187	0.407	-0.259
Mg <sup>™</sup>				1,000	0.262	-0.105	-0.200	0.548	0.131
HCO3					1.000	-0.312	0.211	0.391	-0.157
Cl						1,000	-0.319	0.314	-0.141
NO <sub>3</sub>							1.000	-0.398	-0.106
SO <sub>4</sub>								1.000	0.044
pН									1.000

Spezies	Na*	K*	Ca <sup>™</sup>	Mg <sup>™</sup>	HCO <sub>3</sub>	CL	NO3	SO <sub>4</sub> -	pH
Na <sup>†</sup>	29	23	23	23	23	23	23	23	21
K*		29	23	23	23	23	23	23	21
Ca <sup>↔</sup>			29	29	29	26	29	27	25
Mg <sup>™</sup>				29	29	26	29	27	25
HCO <sub>3</sub>					29	26	29	27	25
Cl						29	26	26	22
NO <sub>3</sub>							29	27	25
SO <sub>4</sub>								29	23
рН									29

### QUELLEN AUS MORÄNEN, HANGSCHUTT, ALLUVIUM UND UNKLASSIFIZIERTEN BEREICHEN

Diagramme: Anh. A-7k

In dieser Gruppe sind einige Quellen zusammengefaßt, die im wesentlichen aus Lockersedimenten austreten und bei denen nicht unbedingt klar ist, was der zugehörige Aquifer ist, bei JAID-N ist in der Datenbank keine Klassifizierung angegeben. Bei den Korrelationskoeffizienten fällt hauptsächlich die von Calcium mit Hydrogencarbonat bzw. mit Sulfat auf. Inwieweit Mischwässer aus Festgesteins- und Lockergesteinsaquiferen vertreten sind läßt sich vorerst nicht eindeutig beantworten. Bei der Wunderlucke (WULU) ist darüber hinaus ein Einfluß der Krummen Steyrling anzunehmen.

In der schon erwähnten früheren Arbeit (P. BAUMGARTNER et al., 1995: Fig. 6) wurden insbesondere die Austritte um die Wunderlucke, ihre Zubringer und die Krumme Steyrling in betrachtet. Eine Kommunikation der Wunderlucke und der Nebenaustritte mit Wässern der Krummen Steyrling wurde schon früher vermutet, was auch aufgrund der räumlichen Nähe naheliegt. Dabei zeigte sich, daß die Wunderlucke, die Krumme Steyrling oberhalb davon und die Quellen unmittelbar abstromig des Pieslinger Wehrs bzgl. der Sättigungsindizes für Calcit einen deutlichen Zusammenhang zeigen. Dies könnte bedeuten, daß die chemische

Zusammensetzung der entlang dieser Geraden variierenden Wässer sich in den Hauptbestandteilen praktisch nicht unterscheidet und nur der pH-Wert maßgebend ist. Im Bereich höherer Calcitsättigung liegt die Krumme Steyrling oberhalb des Pießlinger Wehrs, im Bereich geringerer die abstromigen Austritte. In den Typisierungsdiagrammen zeigt sich bei der Wunderlucke auch ein höherer Sulfateinfluß, was nicht verwunderlich ist, da dieses Gebilde durch Einsturz in offensichtlich Gips führenden Schichten entstanden ist und heute die Tagwässer der Umgebung aufnimmt.

Tab. 20: Korrelationsmatrix hydrochemischer Parameter der in Moränen (MO), Hangschutt (HSCH), Alluvium (ALLUV) oder einer Kombinationen aus diesen bzw. in unklassifizierten Bereichen befindlichen Entnahmestellen KARL, URL, DAMU-T, DAMU, LETT, JAID-N, LEO und WULU. Korrelationskoeffizienten > 0.5 sind kursiv und unterstrichen hervorgehoben. In der darunterliegenden Teiltabelle sind noch die Anzahlen der für die Korrelation herangezogenen Datenpaare in einer Matrix zusammengestellt.

Spezies	Na*	K*	Ca**	Mg <sup>™</sup>	HCO3	cr	NO <sub>3</sub>	SO4-	pH
Na*	1.000	0.033	0.363	-0.196	-0.037	0.354	-0.347	0.229	-0.115
K <sup>+</sup>		1.000	0.115	0.168	0.165	0.044	-0.034	0.123	-0.329
Ca <sup>™</sup>			1.000	0.059	0.625	0.321	0.020	0.655	-0.219
Mg**				1.000	0.394	0.063	-0.014	0.444	-0.228
HCO3					1.000	-0.279	0.023	0.270	-0.356
Cr						1.000	-0.254	0.631	-0.175
NO <sub>3</sub>							1.000	-0.335	0.019
SO <sub>4</sub>				1				1.000	-0,044
pH									1.000

Spezies	Na*	K <sup>+</sup>	Ca <sup>↔</sup>	Mg <sup>™</sup>	HCO <sub>2</sub>	Cl	NO <sub>3</sub>	SO4	pH
Na <sup>+</sup>	69	32	32	32	32	32	32	32	29
K*		69	33	33	33	33	33	33	30
Ca <sup>++</sup>			69	66	64	48	66	55	60
Mg <sup>™</sup>				69	64	48	66	55	60
HCO3					69	48	64	55	58
CI						69	48	48	44
NO <sub>3</sub>							69	55	60
SO <sub>4</sub>								69	51
рН									69

#### ZUSAMMENFASSENDE DARSTELLUNG DER EINZELKORRELATIONEN

Diagramme: Anhang A-7n

Der Versuch mit Hilfe von Einzelkorrelationen chemischer und physikalischer Parameter untereinander Unterschiede im jeweils zugehörigen Aquifer zu finden oder die Unterschiede der zugeordneten lithologischen Einheit deutlich zu machen, ist nur eine der Möglichkeiten und kann mit Hilfe multivariater statistischer Methoden sicher noch verbessert werden, allerdings immer unter den Einschränkungen, wie sie schon im einleitenden Abschnitt zu diesem Kapitel erörtert worden sind. Als ein Hilfsmittel im Rahmen der Beschreibung hydrochemischer

Verhältnisse dient auch die Möglichkeit, aus der Aufgliederung der Einzelkorrelationen auf die verschiedenen Gesteinseinheiten besonders auffallende Korrelationen zu kennzeichnen und dann im Detail zu untersuchen, welche hydrochemischen Prozesse dazu geführt haben oder herauszufinden, inwieweit hier statistische Artefakte z.B. aufgrund von zu geringen Datensätzen vorliegen. Eine Übersicht oder eine Anregung dazu soll die graphische Darstellung im Anhang A-7n geben, wo aufgrund der zahlreichen Kombinationsmöglichkeiten eine zunächst verwirrende Vielzahl von Einzelkorrelationen dargestellt ist. Um die Unübersichtlichkeit in Grenzen zu halten, erfolgte eine Aufteilung un vier Gruppen (Diagramme 1-4), aus denen dann für die Gesteinseinheiten die auffälligen Korrelationen abgelesen werden können.

Eine weitere Möglichkeit besteht auch darin, Einzelkorrelationen innerhalb der Gesteinseinheiten nach der Höhe des Korrelationskoeffizienten zu ordnen, also z.B. für die Korrelation Mg<sup>++</sup> zu SO<sub>4</sub><sup>--</sup> eine Rangfolge innerhalb der Gesteinseinheiten.

# DIE STEYERNQUELLE UND DIE QUELLE DES HINTEREN RETTENBACHES - EIN VERGLEICH

Diagramme: Anhang A-81 und 8m

Von den beiden größten Karstquellen des Gebietes liegt eine relativ große Anzahl von Analysen aus normalen Monitoring- sowie aus Intensivmeßkampagnen vor, sodaß ein Vergleich der beiden Quellen sinnvoll erscheint. Im Rahmen dieser Arbeit soll hier eine erste Übersicht mit Bezug auf die hydrochemischen Parameter geboten werden, wobei dies für die physikalischen Parameter schon in den früheren Kapiteln durchgeführt worden ist, allerdings in der gemeinsamen Darstellung mit allen anderen Quellen.

Interessant wäre in weiterer Folge auch das Einbeziehen der Dynamik der chemischphysikalischen Parameter, wünschenswerterweise im Rahmen eines DKM-Ausbaues. Dies betrifft vor allem eine genaue Erfassung und Registrierung der Schüttungen, weil erst dann wirklich Aussagen zur angesprochenen Dynamik erfolgen könnten.

Im Anhang A-8l wurden aus den vorhandenen Analysen einfache Mittelwerte gebildet und die Verteilung der ionogenen Bestandteile in einem Kreisdiagramm dargestellt, wobei die in Farben gehaltenen Segmente die Ionen darstellen und der ausgesparte Kreis in der Mitte die elektrische Leitfähigkeit.

Insgesamt zeigen sich in der Verteilung der Mineralisierung nur geringe Unterschiede. Die außerhalb des Kreises angeführten Zahlenwerte geben dabei die Absolutwerte der mittleren Äquivalentkonzentrationen an, während die Segmentgrößen jeweils nur den prozentualen Anteil repräsentieren.

Der innere Kreis mit der Leitfähigkeit ist bei der Steyernquelle größer, d.h. die mittlere Gesamtmineralisierung ist höher als bei der Quelle HRQ, was auch durch einfaches Aufsummieren der Äquivalentkonzentrationen bestätigt werden kann. Das Calcium/Magnesium-Verhältnis ist bei der Steyernquelle wiederum geringer als bei der Quelle des Hinteren Rettenbaches, was damit zusammenhängt, daß die Steyernquelle auch tieftriadischen Anteile mit dolomitischer Fazies entwässert. An den Alkaliionen bzw. den Anionen Chlorid und Nitrat sind aufgrund ihres geringen Anteils keine bedeutenden Unterschiede zu erkennen, während der Sulfatanteil, zur Bestätigung des Vorstehenden über die tieftriadischen Anteile bei der Steyernquelle etwas erhöht ist.

Ein weiterer Vergleich auf Basis einer Häufigkeitsverteilung wurde mit den Sättigungsindizes bzgl. Calcit, Dolomit und Gips durchgeführt, die für die beiden Quellen im Anhang A-8m einander gegenübergestellt sind. Während sich die Calcit-Sättigungsindizes bei der Steyernquelle in einer schlanken Verteilung im Bereich des Gleichgewichts befinden mit Schwergewicht auf einer leichten Untersättigung, zeigt die HRQ eine breitere Verteilung mit einer etwas größeren Untersättigung. Leichte Übersättigungen sind bei der HRQ gleichmäßiger verteilt als bei der Ouelle STEY.

Die generelle, erwartungsgemäße, Untersättigung bzgl. Dolomit fällt bei der HRQ stärker aus als bei der Steyernquelle, wobei dies wiederum anzeigt, daß die HRQ die hochliegenden Wettersteinkalkbereiche der Südseite des Sengsengebirges entwässert.

Interessant sind die Indizes bzgl. Gips, wobei auch hier wieder mit einer generellen Untersättigung zu rechnen ist. Sowohl die Form der Verteilung als auch die Lage in bezug zum Gleichgewichtszustand unterscheidet beide Quellen. Während man bei der Steyernquelle von einer linksschiefen Verteilung sprechen kann mit Sättigungsindizes bis -1.6, was für eine Karstquelle relativ hoch ist, gruppieren sich die Werte bei der HRQ eher symmetrisch um einen tieferen Wert. Die höheren Indizes bei der Steyernquelle deuten wiederum auf erhöhten Sulfateinfluß im Bereich der tieftriadischen Gesteine hin.

Da die Sättigungsindizes für die Karbonate das Ergebnis der komplexen Zusammenhänge des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts sind, spiegeln sich in der Verteilung auch die relativen Anteile des jeweils wirksamen CO<sub>2</sub>-Partialdruckes wider, der im Mittel wegen der größeren Höhenlage des Einzugsgebietes auf der Südseite des Sengsengebirge für die HRQ geringer ausfällt als für die Steyernquelle. Die Steuerung des CO<sub>2</sub>-Partialdruckes erfolgt wiederum aus dem atmosphärischen Reservoir und aus biogenen Quellen, wobei die Vegetationsdecke eine besondere Rolle spielt. Eine Untersuchung über das Ausmaß der anorganisch bzw. organischbiogen induzierten Lösungs- und Fällungsvorgänge bleibt dabei einer Detailuntersuchung vorbehalten.

# ISOTOPENHYDROLOGIE

#### **ALLGEMEINES**

Über die Zielvorgaben isotopenhydrologischer Untersuchungen, wurde bereits in der Konzeptphase für das Karstforschungsprogramm referiert und eine Übersicht über bisher im Nationalparkgebiet durchgeführte Untersuchungen sowie erste Zusammenstellungen im Bericht zum Teil I vorgestellt.

Die Messung vorhandener Isotopenproben wurde unter Leitung von Dipl.-Phys. W. STICHLER (Institut für Hydrologie, GSF-München) durchgeführt, die Auswertung dieser und des in früheren Untersuchungen gewonnenen Datenmaterials insbesondere aus den Projekten der Ennskraftwerke A.G. erfolgte gemeinsam.

Die Auswertungen dieses Berichtes bringen nochmals eine tabellarische Zusammenfassung aller bis zum Datum des Berichtes vorhandenen oder ergänzten Meßwerte sowohl bei den Quellen als auch bei den Niederschlagsproben. Ausgewertet werden die Ergebnisse der Messungen von Tritium (³H), Deuterium (²H) und Sauerstoff-18 (¹8O) nicht nur der im Rahmen des Karstforschungsprogrammes untersuchten Proben, sondern der auch aus dem Archiv der Ennskraftwerke A.G. bzw. des UBA erhaltenen Meßergebnisse von Proben des früheren Speläologischen Institutes, welche im Zuge des Pumpspeicherprojektes Molln entnommen worden waren.

## DATENBASIS

Die untenstehenden Tabellen 21 und 22 bringen eine Gesamtübersicht über die durchgeführten Analysen aufgegliedert auf die beteiligten Labors. Von beiden Labors wurden in unterschiedlichem Ausmaß Kombinationen der Isotope analysiert. Während bei den älteren Analysen neben Tritium oft auch Deuterium mitgemessen wurde, wurde bei denen jüngeren Datums Sauerstoff-18 bevorzugt. In den Tabellen des Anhanges B-1 sind zahlreiche Proben aufgelistet, von denen aus älteren Unterlagen hervorging, daß sie entnommen worden sind, von denen aber bislang keine Analyse durchgeführt wurde. Da die Probenentnahme im wesentlichen durch Mitarbeiter des seinerzeitigen Speläologischen Institutes, der nachfolgen Bundesanstalt für Wasserhaushalt in Karstgebieten, erfolgten, und dieses später in das Umweltbundesamt eingegliedert wurde, wurde bei den Quellwasserproben im Bericht zum Teil I der Vermerk "UBA-Lager Hofburg" angeführt. Eine Überprüfung, inwieweit die aufgelisteten aber nicht analysierten Proben auch tatsächlich in diesem Lager vorhanden oder beim damals in Anspruch genommenen Isotopenlabor der BVFA- heute ÖFPZ-Arsenal sind, wurde bislang nicht durchgeführt. Da die gesamten Probenbestände an Quellwässern, soweit sie im UBA-Lager vorhanden waren, im Sommer 1998 durch das Institut für Hydrogeologie und Geothermie der JOANNEUM RESEARCH übernommen wurden, soll diese Überprüfung im Rahmen der Neuarchivierung durchgeführt werden. Die Arbeiten dazu sind derzeit im Gange und sind vorraussichtlich bis Jahresende 1998 abgeschlossen. In den Tabellen des Anhangs B-1 sind daher die nicht analysierten aber offensichtlich entnommenen Proben als "gelagert" bezeichnet.

Während von den neueren Entnahmen die genauen Positionen der Entnahmestellen bekannt sind, gibt es bei den älteren einige Stellen, die nicht mehr eindeutig zu identifizieren sind. Dies betrifft vor allem einige Quellaustritte am Rande des Mollner Schwemmfäches direkt in die Steyr und einige Entnahmestellen für Niederschlagsproben aus Almgebieten. In der weitaus überwiegenden Zahl sind die Entnahmestellen aber bekannt.

Tab. 21:	Ubersicht über die	vorhandenen	lsotopenproben i	und -analysen	von Quellen.

	Deuterium (2H)	Tritium ( <sup>3</sup> H)	Sauerstoff-18 (18O)
Gesamtanzahl dokumentierter Analysen	385	545	498
Analysen durch GSF	86	215	488
Analysen durch BFPZ-Arsenal	299	330	10
Gesamtanzahl dokumentierter Proben	Proben b. GSF	Proben b. BFPZ	nicht analysierte Proben
1159	489	338	331

Tab. 22: Übersicht über die vorhandenen Isotopenproben und -analysen des Niederschlags.

	Deuterium (2H)	Tritium ( <sup>3</sup> H)	Sauerstoff-18 (18O)	
Gesamtanzahl dokumentierter Analysen	25	94	27	
Analysen durch GSF	0	5	27	
Analysen durch BFPZ-Arsenal	25	89	0	
Gesamtanzahl dokumentierter Proben	Proben b. GSF	Proben b. BFPZ	nicht analysierte Proben	
140	27	100	13	

An Auswertungen aus dem Mollner Raum bzw. dem gesamten Nationalparkgebiet gibt es bisher nur einige Gutachten und Untersuchungsberichte im Rahmen des Pumpspeicherprojektes (J. MAIRHOFER & E. SCHROLL, 1970, 1972; J. ZÖTL, 1970, 1972) und eine Diplomarbeit über Modellvorstellungen zur Speicherung bzw. Dynamik der Quellwässer (H. HOLZMANN, 1976). Darüber hinaus sind noch einige Meßdaten von Grundwasserproben im Rahmen von Pumpversuchen bzw. der Errichtung von Wasserversorgungsanlagen vorhanden (D. RANK & E. SCHROLL, 1987; W. PAPESCH et al., 1988, 1991).

Von den Niederschlagsproben stehen im wesentlichen ebenfalls nur Werte aus dem Pumpspeicherprojekt zur Verfügung, während aus dem Nationalparkbereich aufgrund der erst kurzen Beprobungszeit kaum vewertbare Daten zur Verfügung stehen. Meßdaten, die im Rahmen des bundesweiten Niederschlagsisotopenmeßnetzes (D. RANK, 1993; G. HUMER et al., 1995) erhoben wurden, sind in einem eigenen Datenband (G. HUMER, 1995)

veröffentlicht worden. Bzgl. Niederschlag wäre in Zukunft wünschenswert, im Rahmen der Betreuung der nationalparkeigenen Stationen eine systematische Sammlung durchzuführen, zumal die Betreuung von meteorologischer Seite vielversprechende Ansätze in der Differenzierung hydrologischer Zustände unter Berücksichtigung verschiedener Wetterlagen im Nordstaubereich der Alpen zeigt (G. MAHRINGER, 1993).

# Beprobte Niederschlagsstationen im Nationalparkgebiet und seiner Umgebung

Tab. 23: Übersicht über die auf Umweltisotope beprobten Niederschlagsstationen aus dem Bereich und der engeren Umgebung des Nationalparkgebietes mit der Anzahl vorhandener Isotopenwerte. Bei der Exposition ist nur angegeben, ob sich die Station nördlich oder südlich des Sengsengebirgskammes befindet.

Station Seehö (m ü.		Beobachtung seit	Sammelmethode	Exposition	18O	3H
Forsthaus Steyern	540			Nord	1	
Zöbelboden	900			Nord	5	1
Mieseck	1220		400000		4	1
Schoberstein	1260	01-1993	PAAR-Sammler (Doppelwippe)	Nord	5	1
Feichtau	1400	08-1992	Totalisator Nord		2	
Hinterer Rettenbach	615	01-1993 (nur Sommermonate)	PAAR-Sammler (Doppelwippe)	Süd	6	1
Hagler	1550	Herbst 1992 (alle 2 Wochen)	Totalisator	Süd	5	1

Tab. 24: Übersicht über die im Rahmen des Pumpspeicherprojektes Molln der Ennskraftwerke A.G. auf Umweltisotope beprobten Niederschlagsstationen aus dem Bereich und der engeren Umgebung des Nationalparkgebietes mit der Anzahl vorhandener Isotopenwerte. Bei der Exposition ist mur angegeben, ob sich die Station nördlich oder südlich des Sengsengebirgskammes befindet. Die angeführten Beobachtungszeiten berücksichtigen nicht allfällige Stillegungs- oder Reaktivierungs zeiten.

Station	Seehõhe (m ü. A.)	Niederschlags- Beobachtung ab	Isotopen - Beprobung ab	Sammel- Methode	Exposition	<sup>2</sup> H	3H
Molln-Ort (Schule)	435	unbekannt	12.01.1970	unbekannt	Nord	4	9
Molln/Breitenau	510		1969	Ombrometer	Nord		37
Fh. Jaidhaus	510	01-1967	09.04.1969	Ombrometer (monatlich)	Nord	13	18
Fh. Welchau	520	ab 1970	12.01.1970	Gefäßmessung	Nord	4	9
Fh. Bodinggraben	640		12.01.1970	Ombrometer	Nord	4	9
Blumauer Alm	800	05.01.1970- 11.01.1971	28.02.1970	Totalisator (monatlich)	Nord		7
Eben for stalm	1200	01.12.1967- 1971	unbekannt	Totalisator	Nord		1

#### METHODIK UND BEGRIFFSINVENTAR

Über die Methodik der Probennahme und Analytik wurde schon im Konzept zum Karstforschungsprogramm (Hydrologie/Hydrogeologie) referiert (BENISCHKE & STADLER,
1994). Eine tiefergehende Behandlung der analytischen Methodik, der Auswerte- und Interpretationsmöglichkeiten bieten MOSER & RAUERT (1980) bzw. I. CLARK & P. FRITZ (1997),
sodaß hier auf eine eingehende Darstellung theoretischer Grundlagen verzichtet wird. Eine
leicht verständliche Übersicht zu dieser Thematik ist auch HUMER et al. (1995) zu entnehmen.
Insoweit es für das Verständnis notwendig ist, wird bei künftigen Auswertungen auf die
genannten Arbeiten Bezug genommen. Im folgenden sollen noch einige Begriffe erklärt
werden, welche für die Lektüre der Datentabellen erforderlich sind.

# Die "Delta-Notation" für die Angabe von Werten der stabilen Isotope Deuterium und Sauerstoff-18

Da die Messung der stabilen Isotope Deuterium und Sauerstoff-18 mittels Massenspektrometrie erfolgt, die technische Besonderheiten gegenüber anderen Laboranalysenmethoden aufweist, wurde für die Angabe von Meßwerten eine spezielle Notation entwickelt, welche die Schwierigkeiten einer Bestimmung der absoluten Isotopenverhältnisse oder gar der -gehalte vermeidet und einen Vergleich von Meßwerten unterschiedlicher Labors bzw. Meßmethoden ermöglicht. Es wird ein per Konvention festgelegter Standard verwendet, sein Isotopenverhältnis bestimmt und schließlich zum Isotopenverhältnis eines beliebigen Probenwassers in Beziehung gesetzt (MOSER & RAUERT, 1980):

$$\delta^{18} O_{\text{Probe}} = \left( \frac{(^{18}O/^{16}O)_{\text{Probe}}}{(^{18}O/^{16}O)_{\text{Standard}}} - 1 \right) * 1000 \quad [\%] \text{ V-SMOW}$$

V-SMOW stellt den verwendeten Standard dar, welcher als "Vienna Standard Mean Ocean Water" bezeichnet wird. Dieser Standard wird von der Internationalen Atombehörde (IAEA) in Wien hergestellt und den Isotopenlabors zur Verfügung gestellt. Die oben angeführte Notation für Sauerstoff-18 ist ebenso gültig auch für Deuterium ( $^2$ H) bzw. das Verhältnis  $^2$ H/ $^1$ H. Die gemessenen Werte werden daher als Promille-Abweichung vom Standard angegeben, d.h. als  $^2$ H oder  $^3$ D bzw.  $^3$ O mit der Einheit ‰.

## Die Angabe von Tritium-Werten

Anders als die stabilen Isotope Deuterium und Sauerstoff-18 wird Tritium (³H) als radioaktives Isotop nicht durch Massenspektrometrie bestimmt, sondern nach entsprechender Probenaufbereitung der radioaktive Zerfall (durch Zählung der ausgesendeten β'-Teilchen) im Flüssigkeits-Szintillationszähler gemessen.

Die Meßwerte werden in Tritium-Einheiten (TU = Tritium Unit bzw. TE = Tritium-Einheit) angegeben, wobei 1 TU einem <sup>3</sup>H-Atom pro 10<sup>18</sup> Wasserstoffatomen entspricht. Bezogen auf 1 kg Wasser entspricht 1 TU einer Aktivität von 0.118152 Bq (1 Bequerel = 1 Zerfall/s).

### Die "Niederschlagsgerade" für die stabilen Isotope Deuterium und Sauerstoff-18

Die beiden stabilen Umweltisotope Deuterium und Sauerstoff-18 stehen im Niederschlag in einem engen korrelativen Zusammenhang, der empirisch von H. CRAIG (1961) aus Proben zahlreicher Meßstationen gewonnen wurde. Dieser Zusammenhang, von ihm als "global meteoric water line" (im folgenden mit GMWL abgekürzt) kann für die Praxis mit ausreichender Näherung für Mitteleuropa und insbesondere für den Raum nördlich der Alpen in Form der nachstehenden Gleichung verwendet werden:

$$\delta D = 8 * \delta^{18}O + 10$$

Ein detaillierterer Zusammenhang, dessen Darstellung ebenfalls mit Hilfe eines linearen Regressionmodells erfolgt, ergibt sich aus mit der Niederschlagsmenge gewichteten Isotopenjahresmittelwerten des weltweiten Niederschlagsmeßnetzes der IAEA und der WMO:

$$\delta D = 8.17 (\pm 0.08) * \delta^{18}O + 10.56 (\pm 0.64)$$
 n = 74 Stationen

(aus H. MOSER & W. RAUERT, 1980:32) bzw.

$$\delta D = 8.17 (\pm 0.07) * \delta 18O + 11.27 (\pm 0.65)$$
 n = 219 Stationen

(aus K. ROZANSKI et al., 1993)

Die zitierten GMWLs spiegeln den jeweiligen Stand von 1980 bzw. 1993 wider. Aus den konkreten Zahlenwerten der Gleichungskoeffizienten ist aber zu erkennen, daß je nach Anzahl der Stationen, die in die Regression Eingang finden, trotzdem nur relativ kleine Änderungen in den Gleichungsparametern zu erwarten sind. Für 28 österreichische Stationen, bei denen sowohl Deuterium als auch Sauerstoff-18 gemessen wurde, konnte aus den gewichteten langjährigen Mittelwerten nach der gleichen Methode der linearen Regression der folgende Zusammenhang gefunden werden:

$$\delta D = 8.20 (\pm 0.33) * \delta^{18}O + 10.58 (\pm 3.58)$$
 n = 28 Stationen

(aus G. HUMER et al., 1995:61)

Abgesehen von den durch die Anzahl und die Länge der Zeitreihen verursachten Abweichungen der Regressionskoeffizienten der mitgeteilten Gleichungen zeigt sieh doch ein

relativ enger Rahmen der Koeffizienten, allerdings bei den österreichischen Stationen auch eine größere Streuung, was durch das ausgeprägtere Relief und die Kleinräumigkeit des Meßnetzes verursacht wird. Der angeführte Zusammenhang wird auch herangezogen, um Isotopenfraktionierungseffekte sichtbar zu machen, da normalerweise auf Grund der jeweils herrschenden Druck/Temperaturbedingungen ein Gleichgewicht zwischen den einzelnen Isotopenspezies besteht. So weisen z.B. verringerte Steigungen der Geraden auf mögliche Verdunstungseffekte hin, oder vergrößerte Ordinatenabschnitte auf einen zum Durchschnittswert erhöhten Deuteriumgehalt. Rechnerisch läßt sich der Ordinatenabschnitt einfach durch Umformung der Gleichung ermitteln:

$$\delta D - k * \delta^{18}O = \varepsilon$$

wobei k die Geradensteigung ist und ε der Ordinatenabschnitt, der bei k = 8 von W. DANSGAARD (1964) als **Deuterium-Exzess** <u>definiert</u> wurde. Wenn nun die Werte von Deuterium und <sup>18</sup>O gemessen worden sind, so läßt sich der Deuterium-Exzess nach dieser Formel ausrechnen und bei ε-Werten, die von 10 abweichen, zunächst eine Überprüfung auf etwaige Meßfehler oder Probennahmeeffekte durchführen. Erst, wenn geklärt ist, daß diese Fehlerquellen sich im Rahmen der üblichen Grenzen halten, folgen Überlegungen, welche natürlichen Einflüsse dazu geführt haben könnten. Eine Verknüpfung des Deuteriumexzesses mit Verdunstungseffekten wird in der Literatur nur als beschränkt aussagekräftig für diesen Prozeß angesehen (H. MOSER & W. RAUERT, 1980). Da die obigen Gleichungen für die GMWL an einem zwar weltweiten aber letztlich überaus lückenhaften Meßnetz gewonnen worden sind, ist zu erwarten, daß es zahlreiche regionale und lokale Abweichungen davon gibt, wie die Niederschlagsgerade für die österreichischen Stationen schon zeigt.

Um die lokalen Abweichungen von der GMWL sichtbar zu machen, wird - soferne ausreichend Datenmaterial Verfügung steht - von Niederschlagsproben Untersuchungsraumes ebenfalls derselbe Zusammenhang zwischen Deuterium und Sauerstoff-18 hergestellt und dann als LMWL (Local Meteoric Water Line) für einen bestimmten umgrenzten Raum bezeichnet. Leider fehlen im alpinen Raum gerade die Höhenstationen, sodaß eine LMWL aus umgebenden Talstationen bzw. Stationen nur geringer Seehöhendifferenzen in der Position nur eingeschränkte Aussagekraft hat. Eine Ausweichmöglichkeit bieten Quellwasserproben von Entnahmestellen unterschiedlicher Seehöhe, da sich hier der Höheneffekt (s. Abschn. über Fraktionierungseffekte) allerdings modifiziert aufgrund von Speichervorgängen bzw. unterschiedlichen Verweilzeiten der Wässer im Untergund widerspiegelt. Das Bestreben ist, sog. Referenzquellen oder "Eichquellen" mit bekanntem Einzugsgebiet zu finden und mit deren Isotopenwerten eine entsprechende Beziehung aufzubauen. Diese Art funktioniert im Karst allerdings nur eingeschränkt, da hier übergreifend über orographische Einzugsgebietsgrenzen hinweg Alimentationen erfolgen und so zu einer Durchmischung unterschiedlich lang gespeicherter Anteile führen abgesehen davon, daß in den meisten Fällen nur Hinweise auf das Einzugsgebiet einer Quelle bestehen. Zu erwarten ist schließlich, daß Fraktionierungseffekte auftreten, zwischen Niederschlagswasser, das auf die Bodenbedeckung auftrifft, und tatsächlich an der Unterkante der Vergetationsdecke in das feste Substrat infiltrierendem Wasser.

#### Fraktionierungseffekte bei Deuterium und Sauerstoff-18

Die vollständig am Wasserkreislauf teilnehmenden stabilen Isotope Deuterium und Sauerstoff18 unterliegen auf ihrem Transportweg von den Ursprungsorten ihrer Freisetzung bis zum Wiedererscheinen in den Quellen zahlreichen physikalischen Effekten, die zur Veränderung der Isotopenverhältnisse führen. Von diesen seien die wichtigsten hier erwähnt. Es handelt sich hierbei im wesentlichen um Temperatureffekte und daraus abgeleitet um den sog. Höheneffekt, den Breiteneffekt, den Kontinentaleffekt und den Mengeneffekt.

Eine dem Meer befindliche abgegrenzte Luftmasse wird Verdunstungsvorgängen je nach Druck und Temperatur mit Deuterium und Sauerstoff-18 in unterschiedlichem Ausmaß abgereichert, d.h. daß die schwereren Isotope sich im Wasser und die leichteren sich im aufsteigenden Wasserdampf anreichern. Durch die Verfrachtung der Luftmasse im Rahmen der globalen Luftströmungssysteme in Richtung der Kontinente erfolgt nun eine weitere Fraktionierung, die durch den mit der Seehöhe abnehmenden Luftdruck und damit verbunden durch die Änderung der entsprechenden Partialdrücke für Wasserdampf und die Gase sowie durch die mit der Seehöhe abnehmende Temperatur gesteuert wird. Vom Meer bis zum Erreichen der Landmasse erfolgt im allgemeinen eine Abreicherung schwererer Anteile, wodurch die Luftmasse wiederum isotopisch leichter wird. Diese Fraktionierung fällt in höheren Breiten stärker aus als in geringeren Breiten. Dieses Phänomen wird als Breiteneffekt bezeichnet. Hat die Luftmasse das Land erreicht, so kommt es aus den gleichen Gründen wie beim Breiteneffekt zu weiteren Abreicherungen allerdings sehr stark durch das regionale bzw. lokale Relief beeinflußt. Mit größer werdendem Abstand vom Meer erfolgt durch Ausregnen der schwereren Anteile eine Abreicherung in der verbleibenden Luftmasse. Dieses Phänomen wird als Kontinentaleffekt bezeichnet. Die noch mit relativ großer Feuchtigkeit behaftete Luftmasse wird über dem Kontinent erwärmt und steigt auf, gleichzeitig setzt aber Abkühlung ein, welche je nach Geschwindigkeit dieses Vorganges bis zum Unterschreiten der Kondensationstemperatur fortschreitet. Ist dies erreicht, beginnt der Regen. Gleitet die Luftmasse bei starken Reliefunterschieden auf einen Berghang auf, so erfolgt hier ein entsprechend der Seehöhe untersehiedliches Ausregnen, wobei die isotopischen Anteile mit der Seehöhe immer leichter werden. Dieses Phänomen ist schließlich der klassische Höheneffekt. Neben diesen beschriebenen Einflüssen ist noch ein Mengeneffekt zu beobachten, bei dem mit zunehmender Niederschlagsmenge der Gehalt an schweren Isotopen abnimmt. Alle diese Effekte können sich überlagern, sodaß bei einer Interpretation immer auch die örtlichen Gegebenheiten einer Meßstation berücksichtigt werden müssen.

Die Nutzung dieser Effekte für hydrogeologische Interpretationen hat seine Basis nun darin, daß die Isotopengehalte der Quellwässer notwendigerweise das Infiltrationsgeschehen in ihrem Einzugsgebiet widerspiegeln und somit die in verschiedenen Höhenlagen des Einzugsgebietes infiltrienden Niederschlagsanteile entsprechend der Fraktionierungseffekte im Ouellwasser wiederzufinden sind. Dieser relativ einfache Ansatz stößt aber in der Praxis oft auf große Schwierigkeiten. Denn allein die Erfassung des Niederschlages im Bergland, dazu noch bei sehr starken Reliefunterschieden, ist meßtechnisch kaum zu bewältigen. Meist gibt es nur in den Tälern ein ausreichendes Netz an Stationen, während im Hochgebirge dies kaum der Fall ist und Einzelstationen eine zu große Variabilität aufweisen, d.h. es gibt kaum Isotopenwerte von Niederschlägen aus diesem Bereich. Eine weitere Frage ist, inwieweit sich die gesamte Niederschlagsmenge von dem tatsächlich in den Untergrund infiltriernden Anteil isotopisch unterscheidet und wie dabei die weitere Fraktionierung der Isotope erfolgt. Schließlich treffen die Infiltrationswässer im Untergrund, also im Aquifer, auf schon vor dem letzten Ereignis eingedrungene Wässer und mischen sich mit diesen bis zu einem gewissen Grad, werden über einen längeren Zeitraum gespeichert oder direkt einem Quellaustritt zugeführt. Um quantitative Abschätzungen oder sogar Berechnungen durchführen zu können, sind einige grundsätzliche Modellvorstellungen notwendig, deren naturräumliche Voraussetzungen in der Natur oft nur schwer bis gar nicht nachprüfbar sind.

#### Das radioaktive Isotop Tritium

Für das Vorkommen von Tritium sind im wesentlichen zwei Prozesse verantwortlich: einerseits ein kosmogener Ursprung durch Wechselwirkungen in der Stratosphäre andererseits ein anthropogener im Rahmen der atmosphärischen Atomtests früherer Jahre. In der Stratosphäre erfolgt die Bildung entweder über Neutronen- einfangreaktionen bzw. über Protonen unter Beteiligung von Stickstoff-14 bzw. Sauerstoff-16.

Für hydrologische Zwecke erlangte Tritium durch die atmosphärischen Kernwaffentests vor allem am Beginn der Sechzigerjahre Bedeutung. Danach nahm der Tritiumgehalt in der Atmosphäre kontinuierlich ab, erfuhr in der ersten Hälfte der Siebzigerjahre nochmals eine geringfügige Erhöhung und nimmt seither und vor allem nach dem vereinbarten Stop von atmosphärischen Tests weiter ab. Allerdings kommt es durch Emission von kerntechnischen Anlagen zu örtlich und zeitlich unregelmäßigen Emissionen und damit auch zu einer unregelmäßigen Beladung des Niederschlags mit Tritium, sodaß in kurzen Zeitspannen bzw. in relativ knapper Entfernung zueinander große Unterschiede auftreten können. Durch den relativ hohen Eintrag und durch das zur Verfügung stehende empfindliche Meßverfahren eignet sich dieses Isotop wegen seiner Halbwertszeit von 12.43 Jahren zur Datierung vor allem für im menschlichen Maßstab kurz- bis mittelfristige Zeiträume, d.h. bis zu etwa 50 Jahren. Der durch

den Teststop nunmehr abklingende Tritiumpegel hat heute einen Wert erreicht, der nur mehr von entsprechend spezialisierten Labors in ausreichender Genauigkeit gemessen werden kann. In dem Maße, in dem der Tritiumpegel sinkt, verliert auch dieses Isotop seine Bedeutung für die Datierung von Wässern, sodaß heute intensiv nach Alternativen gesucht wird.

Ähnlich wie bei Deuterium und Sauerstoff-18 ist auch bei Tritium ein Breiteneffekt, und ein Kontinentaleffekt zu beobachten, wobei mit zunehmender geographischer Breite der Tritiumgehalt zunimmt. Auch nimmt der Tritiumgehalt von den Küsten in das Landesinnere zu, wobei eine starke Abhängigkeit von den in das Landesinnere zu beobachtenden geringeren Niederschlägen vorliegt.

### Modellvorstellungen zur Entwässerungsdynamik

Im wesentlichen gibt es drei Modellvorstellungen:

- 1. Das Piston-Flow-Modell: Hiebei wird angenommen, daß der Niederschlag in den Untergrund eindringt und ohne Vermischung mit älteren Anteilen quasi paketweise zur Quelle transportiert wird. Die Verweilzeit des Wassers entspricht dabei genau der Fließzeit vom Infiltrationsgebiet zur Quelle. Diese sehr einfache Vorstellung trifft, wenn überhaupt, nur in großlumigen Karstgefäße und dann auf Grund von Dispersionseffekten nur eingeschränkt zu.
- 2: Das Exponentialmodell: Diese Vorstellung geht von der Annahme aus, daß der Niederschlag im Einzugsgebiet flächenhaft gleichmäßig in den Untergrund eindringt. Die pro Flächeneinheit in den Untergrund eindringenden Niederschlagsanteile vermischen sich mit allen anderen vollständig jedoch entsprechend der Position zum Quellaustritt, der durchflossenen Wegigkeit und den Verweilzeiten im Untergrund. Als vereinfachter mathematischer Ansatz wird ein Exponentialkriterium angewendet. Dieses Modell hat ebenfalls eine Reihe von nicht überprüfbaren Annahmen, vor allem der jeweils vollständigen Durchmischung mit den übrigen Anteilen eines potentiellen Speichers.
- 3. Das Dispersionsmodell: Das Dispersionsmodell beruht auf der hydraulischen Tatsache, daß die Bewegung von "Wasserteilchen" in Gerinnen, Kanälen, Klüften und Poren mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten erfolgt, je nachdem welches hydraulisches Potential vorhanden ist und welche Fließgschwindigkeiten auftreten. Dieses Modell bietet vor allem im Karst realistischere Ansätze als z.B. das Piston-Flow-Modell, und nimmt eher eine vermittelnde Stellung zwischen den beiden vorgenannten ein.

Alle drei Modellvorstellungen können mathematisch formuliert werden, sind aber in jedem Fall nur grobe Näherungen. In der Literatur wurde eine Vielzahl an Kombinationen und Varianten dieser Modellvorstellungen publiziert, letztlich sollte aber definiert werden, was diese Methodik zu leisten imstande ist und was nicht.

### DEUTERIUM UND SAUERSTOFF-18 IM NIEDERSCHLAG

Bei den aus dem Untersuchungsraum vorliegenden Meßdaten von Niederschlagsstationen wäre es von Interesse, inwieweit die LMWL Abweichungen von der GMWL zeigt bzw. in welchem Rahmen solche Abweichungen zu erwarten wären. Leider gibt es unter den vorhandenen Datensätzen keine, bei denen sowohl Deuterium als auch Sauerstoff-18 gemessen worden wären. Von den Proben, die im Rahmen des Österreichischen Isotopenmeßnetzes gesammelt worden sind, stehen insgesamt leider nur relativ wenige Daten zur Verfügung, sodaß man sich für weitere Berechnungen mit einer Isotopen-Inputfunktion aus meist entfernter liegenden nicht dem Untersuchungsraum angehörenden Stationen behelfen muß, bei denen darüber hinaus noch die Gefahr besteht, daß sie völlig anderen klimatischen Einflüssen unterliegen.

Eine Abschätzung des Höheneffekts bei im Nationalparkgebiet beprobten Niederschlagswässern wurde mit den wenigen vorhandenen Sauerstoff-18-Daten von insgesamt 5 Stationen (Hinterer Rettenbach, Zöbelboden, Mieseck, Schoberstein und Hagler; s.a. Tab. 23) versucht. Die Ergebnisse sind in Anhang B-3d dargestellt, wobei jeweils ein Entnahmetermin für sich allein betrachtet wurde, und die Daten der Stationen einer einfachen linearen Regression unterworfen wurden. Zu berücksichtigen sind aber folgende Einschränkungen:

- Die Daten wurden aus zeitlich nicht unbedingt äquidistanten Proben gewonnen. Dies lag daran, daß die Stationen keinen am Ort befindlichen Beobachter haben, daher von Molin aus betreut werden müssen und Verschiebungen im Betreuungsintervall durchaus vorkommen können.
- Es erfolgte keine Gewichtung mit der Niederschlagsmenge, da gerade bei den Totalisatoren der Entleerungstermin unterschiedlich ist.
- Ein weiterer Mangel, der nur schwierig behebbar ist und eigentlich für alle Niederschlagsstationen gilt, die keinen vor Ort wohnenden Betreuer haben, ist die Sammlung des Niederschlagswassers in einem bis zum Entnahmetermin jeweils offenbleibenden Behälter, sodaß gerade im Sommer Verdunstungseffekte nicht auszuschließen sind, selbst wenn die Befüllung der Totalisatoren mit verdunstungshemmenden Mitteln erfolgt.
- Weiters sind zum Termin 7.9./8.9.1995 nur vier Stationen (Station Hagler nicht beprobt) und bei einem Termin (10.11./11.11.1995) nur zwei Stationen (Ht. Rettenbach und Schoberstein) beprobt worden, sodaß die für diese Termine aufgestellten Regressionsbeziehungen mit den übrigen nicht vergleichbar sind (im Falle des Termins mit nur zwei Stationen wäre die erhaltene Geradensteigung ohne Aussage, da trivialerweise zwei Punkte immer durch eine Gerade verbunden werden können).
- Es konnte aufgrund der zu kurzen Datenreihe nicht überprüft werden, inwieweit es überhaupt zulässig ist, die Stationen der Nord- und der Südseite für den jeweils betrachteten Entnahmetermin zusammenzufassen. So besteht das Problem, daß auf der Südseite nur die Stationen Ht. Rettenbach und Hagler vorhanden sind auf der Nordseite aber wesentlich mehr. Zu erwarten ist, daß sich je nach Wetterlage und zeitlichem Ablauf eines Niederschlagsereignisses zwischen Nord- und Südseite Unterschiede ergeben, d.h. bei einzelnen Wetterlagen, wie z.B. einem längerdauernden Landregen, wird das Gebiet gleichmäßiger beregnet, während beim Durchzug räumlich eng begrenzter Wetterfronten eine Reliefabhängigkeit zu beobachten sein wird.

Unter Beachtung der vorgenannten Einschränkungen ergibt sich bei Zusammenfassung der Stationen der Nord- und der Südseite bei allen Terminen eine deutlich sichtbare Abnahme des <sup>18</sup>O-Gehaltes mit der Seehöhe (Anh. B-3d). Der Wert für die Abnahme pro 100 m Seehöhe ist allerdings ein sehr grober erster Anhalt, der durch ein größeres Datenset abgesichert werden müßte. Die Darstellung als Zeitreihe (Anh. B-3e) zeigt deutlich, daß bei der Beprobung aller

fünf Stationen zum gleichen Termin im Zeitraum zwischen Anfang Juli 1995 bis Anfang Oktober 1995 die <sup>18</sup>O-Werte sowohl auf der Südseite als auch auf der Nordseite völlig parallel verlaufen, für die dargestellten Stationen nach diesem Zeitraum aufgrund der Lückenhaftigkeit der Datenreihen kein weiterer Vergleich möglich ist. Der Bereich mit den parallellaufenden <sup>18</sup>O-Gehalten läßt zumindest den Schluß zu, daß es sich um Niederschlagsereignisse gehandelt hat, die im Norden wie im Süden zu einer ähnlichen Isotopenverteilung geführt haben. Aus diesem Grunde kann zumindest für diesen Zeitraum ein Vergleich durchgeführt und die Höhenabhängigkeit abgeschätzt werden. Die Abnahme des <sup>18</sup>O-Gehaltes im Niederschlag pro 100 m Seehöhenzunahme ergibt für die vier Beprobungstermine Werte zwischen 0.11-0.19 ‰ δ <sup>18</sup>O. Aus dem Diagramm (Anh. B-3d) ist auch ersichtlich, daß die am höchsten liegende Station (Hagler, 1550 m Sh.) die stärkste Abreicherung an Sauerstoff-18 erfährt, die am tiefsten gelegene Station (Ht. Rettenbach, 615 m Sh.) die geringste. Die Ergebnisse sind zumindest für die betrachteten Ereignisse charakteristisch. Interessant wäre allerdings eine längere Reihe bei Gewichtung mit der Niederschlagsmenge, um so zu einer Charakterisierung für das Sengsengebirge bzw. das gesamte Nationalparkgebiet zu kommen.

#### TRITIUM IM NIEDERSCHLAG

Etwas mehr Daten stehen aus dem früheren "Pumpspeicherprojekt Molln" der Ennskraftwerke A.G. für Tritium zur Verfügung (Tab. 24, Anh. B-3f und B-3g). Mit den Daten aus dem Niederschlag wurde u.a. versucht, unter Annahme verschiedener Randbedingungen (unterschiedliche Niederschlagsinputfunktionen, Heranziehen verschiedener Meßstationen) und eines Exponentialmodells hydrologische Größen zu errechnen (H. HOLZMANN, 1976). Ausreichende Tritium-Inputfunktionen des Niederschlags im Raume Molln waren zu dieser Zeit nicht vorhanden. Die einzige Station, die seither systematisch beproht wird ist die Station Molln/Breitenau (Bezeichnung N-87 im Österr. Isotopenmeßnetz). Die Monatsproben des Niederschlags sind nur zum Teil gemessen, ansonsten im vermutlich UBA-Lager bzw. beim BFPZ-Arsenal gelagert. Erst seit dem Jahre 1993 sind die Tritium-Werte der Station Molln/Breitenau für alle Kalendermonate des jeweiligen Jahres verfügbar. Die Puhlikation der Daten bis 1974 erfolgte in (G. HUMER, 1995), die Daten ab 1993 in den Berichten des Umwelthundesamtes (A. SCHEIDLEDER et al., 1994, 1996, 1998). Obwohl zwischen 1970 und 1993 (mit Ausnahme von 3 Monatsproben aus den Jahren 1974 und 1983) von über 20 Jahren klafft, ist der fortschreitende Tritiumabbau zu erkennen, der auf ein Jahresmittel von 16.7 TU (errechnet aus mit der Niederschlagsmenge gewichteten Monatsproben, letzter verfügbarer Stand Ende 1996) abgesunken ist. Trotz der heute geringen Gehalte ist der ausgeprägte Jahresgang, der noch am Beginn der Beprobung aufgrund der atmosphärischen Kernwaffentests an die 400 TU erreicht hat, sichtbar.

Ein weiterer Vergleich (s. Anh. B-3g), der auch im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Sauerstoff-18-Messungen (Anh. B-3e) zu sehen ist, betrifft die im seinerzeitigen Pumpspeicherprojekt zusätzlich zur Station Molln/Breitenau damals neu errichteten und beprobten Stationen in der Welchau, bei der Schule Molln, beim Jaidhaus, beim Forsthaus Bodinggraben und auf der Blumauer Alm. Die dargestellten Zeitreihen der korrespondierenden Monatsproben der einzelnen Stationen sind für den damaligen Beobachtungszeitraum von Anfang 1969 bis Ende 1970 als fast deckungsgleich zu betrachten. Auf diesen Umstand wurden schon von den damaligen Bearbeitern (J. MAIRHOFER, 1972) hingewiesen und dies dahingehend interpretiert, daß es genüge, nur eine Station zu beproben. Obwohl dort über länger als 1 Jahr gesammelte Niederschlagswässer zur Verfügung standen muß offenbleiben, ob eine längere Datenreihe nicht doch deutliche Unterschiede zeigt. Ein Vergleich mit den Verhältnissen auf der Südseite des Sengsengebirges lag damals nicht im Rahmen des Auftrages.

## **DEUTERIUM UND SAUERSTOFF-18 IN QUELLWÄSSERN**

Die Zusammenstellung der Quellwässer, bei denen sowohl Deuterium als auch Sauerstoff-18 gemessen worden sind, zeigt erwartungsgemäß einen Zusammenhang, der durch ein einfaches lineares Regressionsmodell beschrieben werden kann (Anh. B-3a). Zum Vergleich ist im Diagramm die theoretische Niederschlagsgerade (GMWL) eingetragen. Beispielhaft sind für einige wichtige Quellen ebenfalls die Regressionsgeraden dargestellt, welche eine ähnliche Steigung wie die GMWL aufweisen, jedoch einen abweichenden Ordinatenabschnitt (im Diagramm aus Lesbarkeitsgründen durch die gewählte Skalierung nicht mehr sichtbar). Ein geringerer Ordinatenabschnitt bei gleicher Steigung wie die GMWL bedeutet, daß es zu einer Parallelverschiebung bei gleichbleibendem Deuterium/Sauerstoff-18-Verhältnis kommt. Eine Verringerung der Steigung bedeutet wiederum, daß sich das <sup>2</sup>H/<sup>18</sup>O-Verhältnis zugunsten von <sup>18</sup>O ändert, d.h. es zu einer relativen Abreicherung des Deuteriums kommt. Ein derartiger Effekt ist vor allem bei Verdunstungsvorgängen zu beobachten. Verdunstung könnte z.B. bei unsachgemäßer Probennahme auftreten, es könnte aber auch eine Fraktionierung im Zuge der Infiltration eintreten, was im Detail bisher nicht untersucht wurde. Ein Teil des auf die Erdoberfläche fallenden Niederschlags wird von der Vegetation aufgenommen, ein anderer Teil verdunstet sofort bei Auftreffen auf diese. Unter Voraussetzung korrekter Entnahme und Lagerung der Wässer sind hier offensichtlich Fraktionierungseffekte im Rahmen der Infiltration zu erkennen.

Die im Diagramm (Anh. B-3a) umrandeten Datenpunkte stammen von Quellwässern aus dem Bereich des Mollner Schwemmfächers (Quelle 37-21-E: EKW 240; Quelle 35-37-B: EKW 459). Diese Quellen sind stellvertretend für jene eingetragen, die einerseits ein sehr tiefliegendes Einzugsgebiet (es kommt nur zu einer relativ geringfügigen Abreicherung an

isotopisch schwereren Anteilen) haben müssen, andererseits aber einer längerfristigen Speicherung unterliegen, da ihre Variationsbreite äußerst begrenzt ist. Aus Gründen der Lesbarkeit nicht eigens umrandet gehören zu dieser Gruppe auch die Quellen 37-19-AAA (IHG-KSa), 37-19-ABB (KOEHL) bei der Brücke Klein Lindtal, die Quelle 37-19-K (EKW 95) etwas weiter unterhalb und abgeschwächt 37-21-S (EKW 240) in der Nähe der Mündung der Krummen Steyrling in die Steyr.

Geringe Speicherung und damit eine sehr hohe jahreszeitliche Variabilität weist erwartungsgemäß die Steyernquelle (STEY, 37-12-AA) auf. Interessant ist auch das Verhalten der Wunderlucke (WULU, 37-21-M (Q5)), die ebenfalls eine hohe Variabilität aufweist, ebenso wie die Krumme Steyrling selbst (IHG-KSt). Für die Wunderlucke bedeutet dies, daß ein Anteil davon Uferfiltrat der Krummen Steyrling ist bzw. aus dem nahen Begleitgrundwasser stammt.

Die <sup>18</sup>O-Zeitreihen (Anh. B-3b) ergeben im Vergleich untereinander ein unterschiedliches Speicherverhalten des jeweiligen Aquifers, der einer Quelle zugrundeliegt. So weisen einige Quellen (z.B. HAS3, 34-02-3-J; VRQ, 35-20-BBB) einen deutlichen jahreszeitlichen Effekt auf, während bei anderen (z.B. WEIS, 34-16-1-OA; KOEHL, 27-19-ABB) nur eine geringe Schwankung sichtbar ist. In diesem Sinne ergänzen einander die Darstellungen der <sup>2</sup>H/<sup>18</sup>O-Beziehung und die der <sup>18</sup>O-Zeitreihen.

Nicht im vorhergehenden Diagramm enthalten sind die <sup>18</sup>O-Daten der Steyernquelle (STEY) und des Hinteren Rettenbaches (HRQ). Für diese Quellen dient zum Vergleich als Beispiel die Darstellung in der nachstehenden Figur 17. Die mehr oder weniger zeitgleich entnommenen Proben weisen für beide Quellen einerseits unterschiedlich starke Amplituden in zeitlich unterschiedlicher Position innerhalb des Beobachtungsrahmens andererseits aber auch einen praktisch nicht überlappenden Wertebereich auf. Es kommt hierbei zum Ausdruck, daß die isotopisch schwereren Wässer der Steyernquelle offensichtlich einen erheblichen Anteil von Wässern aus tieferliegenden Bereichen der Nordseite repräsentieren, während die gesamte Zeitreihe der Wässer des Hinteren Rettenbaches zu tieferen, d.h. isotopisch leichteren, Werten verschoben ist, was auf die größere Höhenlage des Einzugsebietes des Hinteren Rettenbaches zurückzuführen ist.

Weiters fällt auch die geringere Schwankung von etwa 0.4 ‰ δ<sup>18</sup>O bei der Steyernquelle auf gegenüber der doppelten beim Hinteren Rettenbach. So kann aus dem Vorgenannten auf die Unterschiede in den Höhenlagen und den Speichereigenschaften des dazugehörigen Aquifers geschlossen werden. Was den zeitlichen Verlauf der Schwankungen anbelangt, so könnte man unter Voraussetzung, daß die Steyernquelle insgesamt träger reagiert, den zeitlichen Versatz des Minmums am Hinteren Rettenbach am 23.04.1996/09:00 mit dem relativen Minimum der Steyernquelle am 24.04.1996/00:00 mit etwa 15 Stunden angeben. Andererseits weist die Steyernquelle ihr Hauptminimum etwa 24 h vor dem des Hinteren Rettenbaches auf, was aus

dem Bild der Daten ebensogut bedeuten könnte, daß die Steyernquelle früher auf Niederschlagsereignisse reagiert hat. Interessant wäre hier eine genauere Analyse unter Einbeziehung aller relevanten Niederschlags- und Schüttungsdaten.

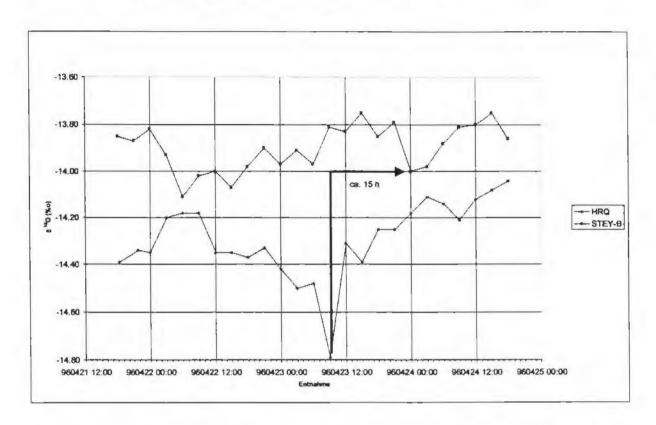


Fig. 17: Vergleich des Verlaufes der Sauerstoff-18-Werte der Steyernquelle (STEY) und der Quelle des Hinteren Rettenbaches (HRQ) während der Ereigniskampagne21.04.-25.04. 1996.

# TRITIUM IN QUELLWÄSSERN

Die längsten verfügbaren Datenreihen von Tritiummessungen an Quellen stammen aus dem Gebiet des Pumpspeicherprojekts der Ennskraftwerke A.G. Diese beginnen bei einigen Quellen mit Jänner 1969 und enden mit dem Jahre 1970. Weitere Proben wurden bis in das Jahr 1973 gezogen. Welche Proben noch gelagert sind oder als Rückstellproben für allfällige Nachmessungen noch vorhanden sind, muß noch in Erfahrung gebracht werden. Nach einer Unterbrechung bei einigen Quellen bis in das Jahr 1991, bei anderen bis 1993, wurden die Messungen an ausgewählten Quellen wieder aufgenommen. Die tabellierten Daten sind dem Anhang B-1 zu entnehmen.

In Ermangelung einer Tritium-Inputfunktion aus lokalen Niederschlagsdaten (eine solche könnte nach Messung der gelagerten Proben erstellt werden) wird im Rahmen dieses Berichtes auf eine Modellierung der mittleren Verweilzeiten verzichtet. Um trotzdem eine Übersicht über die sich aus Sauerstoff-18 und Tritium ergebenden Effekte bzgl. der Altersverteilung zu erhalten, wurde für ausgewählte Quellen der Zusammenhang der Sauerstoff-18-Daten mit den

Tritiumdaten im Anh. B-3c dargestellt. Um einen Begriff vom derzeitgen Tritium-Input aus dem Niederschlag zu haben, wurde im Diagramm das Mittel der Jahre 1993-1996 für Tritium (gewichtet mit den Monatsniederschlagsmengen) für die Station Molln/Breitenau eingetragen. Dabei bedeutet eine relative Zunahme des Tritiumwertes eine Erhöhung der mittleren Verweilzeit im Aquifer, eine Abnahme bedeutet dann eine relativ rasche Umsetzung des infiltrtierten Wassers und damit eine kürzere Verweilzeit. Die positiven Veränderungen parallel zur Abszisse bedeuten beim Sauerstoff-18 eine relative Höhenabnahme und damit ein tiefer liegendes Einzugsgebiet, negative Veränderung ein höherliegendes. Neben diesen sehr vereinfacht dargestellten Verhältnissen beinhaltet sowohl beim Tritium als auch beim Sauerstoff-18 die Streuung der Meßwerte während der Beobachtungsperiode eine Altersinformation oder eine Information über den Durchmischungszustand mit Wasseranteilen unterschiedlichen Alters bzw. unterschiedlicher mittlerer Verweilzeiten. Eine Quantifizierung läßt sich meist nur näherungsweise über grundlegende Modellannahmen (Piston-Flow, Exponentialmodell oder Dispersionsmodell), die in der Realität nur selten, wenn überhaupt, verwirklicht sind, durchführen.

Die im Diagramm des Anhangs B-3c umrandeten Bereiche erfassen Quellen mit sehr eng begrenzter isotopischer Variabilität. So fällt z.B. die Quelle EKW 240 (37-21-E) mit Wässern relativ längerer Verweilzeit bei gleichzeitig tiefliegendem Einzugsgebiet auf, ähnlich auch EKW 459 (35-37-B) am Kontakt des Mollner Schwemmfächers zur Steyr. Dies bedeutet, daß die Infiltrationsbedingungen im wesentlichen durch die Verhältnisse in den zugehörigen Tallagen bestimmt werden.

Die höchsten Verweilzeiten sind nach dem Diagramm für die Quelle EKW 95 (37-19-K) zu veranschlagen, in weiterer Folge für die Dolomitquelle WEIS. Die Einzugsgebiete beider reichen sicher in größere Höhenlagen als bei den zuvor genannten Quellgruppen.

Während die Quelle KÖHL noch Wässer aus ähnlicher Höhenlage wie die Quelle IHG-KSa (direkt im Bett der Krummen Steyrling unmittelbar oberhalb der Brücke Klein Lindtal gelegen) bezieht, weisen die Daten letzterer auf etwas längere Verweilzeiten hin.

Die übrigen Quellen lassen sich nicht mehr so eindeutig zu Gruppen zusammenfassen, die Streubreiten ihrer Daten überlappen mit denen anderer über weite Bereiche. Dies weist wieder auf eine rasche Umsetzung des vorhandenen Wasservorrates hin, d.h. auf eine relativ geringe Speicherung. Gleichzeitig nähern sich die Tritiumwerte auf das Niveau des rezenten Niederschlags, was ein weiterer Hinweis dazu ist. Betroffen davon sind vor allem die größeren Karstquellen wie HAS3, VRQ, WEL aber auch PALT und WULU. Die größte Spannweite im Sauerstoff-18-Gehalt weist überhaupt die Quelle VRQ an der Südseite des Sengsengebirges auf, deren Einzugsgebiet in die höchsten Lagen des Sengsengebirgs-Hauptkammes hinaufreicht. Die geringste mittlere Verweilzeit dürften die Wässer aus dem Maulaufloch (MAUL) aufweisen, welche sich von rezenten Tritiumpegel des Niederschlages kaum abheben.

# Literatur und Unterlagen

- BAUMGARTNER, P., BENISCHKE; R., LAHODYNSKY, R., LOHBERGER, W. & ZOJER, H. (1995): Karstwasservorkommen Sengsengebirge-Krumme Steyrling. Erhebung von Grundlagen, Teil II.- Unveröff. Forschungsber. im Auftr. d. Bundesministeriums f. Wissenschaft u. Forschung u. d. Landes Oberösterreich-Landeswasserversorgungsunternehmen, Graz-Linz-Traunkirchen.
- BENISCHKE, R. & STADLER, H. (1994): Nationalpark Kalkalpen Planungsabschnitt Ost. Karstforschungsprogramm. Fachbereich Hydrologie-Hydrogeologie.- 50 S., 4 Fig., 2 Tab., Graz (März 1994).
- BENISCHKE, R. (1996): Nationalpark Kalkalpen Planungsabschnitt Ost, Karstforschungsprogramm. Proj. 1603 "Karstdynamik im Nationalpark Kalkalpen" Aufbereritung hydrologischer Meßdaten und hydrologische Zusatzarbeiten, Teil I.- 148 S., Graz (Juli 1996).
- CALMBACH, L. & WATERLOO HYDROGEOLOGIC, Inc. (1997): AquaChem for Windows 95/NT. Aqueous Geochemical Analysis, Plotting and Modeling.- Waterloo, Ontario (CDN).
- CHILINGAR, G. V. (1956): DUROVS classification of natural waters and chemical composition of atmospheric precipitation in USSR: A review.- Trans. Amer. Geophys. Union, 37, 193-196, Washington D.C.
- CLARK, I. & FRITZ, P. (1997); Environmental Isotopes in Hydrogeology, 328 S., New York (Lewis Publ.).
- CRAIG, H. (1961): Isotopic variations in meteoric waters. Science, 133, 1702-1703.
- DANSGAARD, W. (1964): Stable isotopes in precipitation. Tellus, 16, 436-468.
- DINCER, T., PAYNE, B.R., YEN, C.K. & ZÖTL, J. (1972): Das Tote Gebirge als Entwässerungstypus der Karstmassive der nordöstlichen Kalkhochalpen (Ergebnisse von Isotopenmessungen).- Steir. Beitr. z. Hydrogeologie, 24, 71-109, Graz
- DVGW-Schriftenreihe Wasser (1976): Trübungsmessung in der Wasserpraxis.- 12, 187 S., Eschborn.
- DVWK-Regein zur Wasserwirtschaft (1992): Entnahme und Untersuchungsumfang von Grundwasserproben.- 128, 36 S., Hamburg-Berlin (Vig. Paul Parey).
- ENGELSINK, H. (1981): Die Verwendung photoelektrischer Trübungsmesser zur Schwebstoffmessung.- Beitr. z. Hydrologie, Sh. 2, 193-210, Freiburg/Br.
- FREIER, R. K. (1978): Wäßrige Lösungen. Daten für Anorganische und Organische Verbindungen.- Bd. 2. Berlin-New York (Walter de Gruyter).
- HARNED, H.S. & OWEN, B.B. (1964): The physical chemistry of electrolytic solutions. 3rd ed., Am. Chem. Soc. Monograph Series, 803 S., New York (Reinhold Publishing).
- HASEKE, H. (1995a): Karstdynamik, Teilprojekt 7.3., Quelldokumentation Teil I im Nationalpark.- Jahresbericht 1994, 26 S., Tab. u. Pläne, Molln/Salzburg (Febr. 1995).
- HASEKE, H. (Red., 1995b): Karstquellen-Monitoring im Nationalpark Kalkalpen. Beobachtungszeitraum 6.-8. April 1994,
  15.-17. Mai 1994, 10.-12. August 1994, 17.-18. Oktober 1994.- 36 S., 8 S. Meßergebnisse, Anh. A (Labormethodik, 3 S.), Anh. B (Mikrobiologie, 2 S.), Anh. C (34 Lageskizzen), Anh. D (Hydrograph. Meßstellenübers. 3 S.), Anh. E (Tageswetterlagen), Anh. F (Hydrographie Rettenbachhöhle, 19 S.), Anh. G (Stellungnahme Deponie Bernegger, 4 S.), Molln-Linz-Graz-Salzburg (Februar 1995).
- HASEKE, H. (1995c): Karstdynamik, Teilprojekt 7.3. Quelldokumentation Teil II zum Karstquellen-Monitoring im Nationalpark Kalkalpen.- Jahresbericht 1995, 49 S., zahlr. Pläne, Molln/Salzburg (Dez. 1995).
- HOLZMANN, H. (1976): Versuch einer Interpretation der Wässern des Bereiches Molln der im Zeitraum 1969 bis 1970 gemessenen Umwelt-Isotopengehalte mittels des Exponential-Modells.- 160 S., Diplomarb. d. Univ. f. Bodenkultur, Inst. f. Wasserwirtschaft, Wien Mai 1976.
- HUMER, G. (1995): Niederschlagsisotopenmeßnetz Österreich. Teil 2: Daten.- Berichte UBA-BE-033, 110 S., Wien (Umweltbundesamt).

- HUMER, G., RANK, D., STICHLER; W. & TRIMBORN, P. (1995): Niederschlagsisotopenmeßnetz Österreich.-Monographien. Bd. 52, V, 86 S., Abb.+Tab., Wien (Umweltbundesamt).
- HÜTTER, L. A. (1994): Wasser und Wasseruntersuchung.- 6. Aufl., Laborbücher Chemie, 515 S., Frankfurt/Main (Salle-Sauerländer).
- LEDITZKY, H. (1978): Interpretation von Ionenaustauschvorgängen beim Einsatz von Salzen zur Verfolgung unterirdischer Wasserwege durch Sedimentuntersuchungen.- Steir. Beitr. z. Hydrogeologie, 30, 169-174, Graz.
- LEDITZKY, H. (1981): Ionenaustauschvorgänge beim Einsatz von Steinsalz als Markierungsmittel.- Festschrift "Josef G. Zötl", 103-109, Graz.
- MAHRINGER, G. (1993): Meteorologie und Klimatologie im Nationalpark Kalkalpen. Beschreihung der Klimaverhältnisse im Planungsabschnitt Ost des Nationalparks Kalkalpen für die Jahre 1961 bis 1990. Jahresbericht 1993, Teil 3, 65 S., 22 Abb., 19 Ktn., 18 Tab., Linz.
- MAIRHOFER, J. (1972): Einige Beispiele zur Anwendung der Isotopendatierung in der Hydrologie.- Gas-Wasser-Abwasser, 52 (11), 19-25, Luzern.
- MAIRHOFER, J. & SCHROLL, E. (1970): Bericht über Bestimmung des Tritium- und Deuteriumgehaltes an Quellwässern aus dem Raum Molln.- 32 S., 3 Beil., Wien 7.12.1970.
- MAIRHOFER, J. & SCHROLL, E. (1972): Bericht über ergänzende Tritium- und Leitfähigkeitsmessungen des Raumes Molln.- 3 S., 3 Beil., Wien 6.10.1972.
- MOSER, H. & RAUERT, W. (1980): Isotopenmethoden in der Hydrologie, Lehrb. d. Hydrogeologie, Bd. 8, XX, 400 S., 227 Abb., 32 Tab., Berlin-Stuttgart (Borntraeger).
- PAPESCH, W., RAJNER, V., RANK, D. & SCHROLL, E. (1988): Tritium- und O-18-Analysen an Wasserproben f
  ür das Projekt Sengsengebirge II.- Unveröff. Ber. d. Bundesversuchs- und Forschungsanstalt Arsenal, 2 Blatt, Wien (29.04.1988).
- PAPESCH, W., RAJNER, V., RANK, D. & SCHROLL, E. (1991): H-2-, H-3- und O-18-Analysen an Wasserproben aus dem Mollner Becken.- Unveröff. Ber. d. Bundesversuchs- und Forschungsanstalt Arsenal, 3 Blatt, Wien (07.11.1991).
- PARKHURST, D. L., THORSTENSON, D. C. & PLUMMER, L. N (1990): PHREEQE a computer program for geochemical calculations.- (Conversion and upgrade of the prime version of PHREEQE to IBM PV-compatible Systems by J. V. TIRISANNI & P. D. GLYNN), U.S. Geol. Survey, Water Resources Investigations Report, 80-96, 195 S., Washington, D.C.
- PARKHURST, D.L. (1995): User's Guide to Phreeqe A Computer Program for Speciation, Reaction Path, Advective-Transport, and Inverse Geochemical Calculations.- Water-Resources Investigations Report 95-4227, 142 S., Lakewood/Colorado (U.S. Geol. Survey).
- PLUMMER, L. N., JONES, B. F. & TRUESDELL, A. H. (1976): WATEQF, a FORTRAN IV version of WATEQ, acomputer program for calculating chemical equilibria of natural waters.- U.S. Geol. Survey, Water Resour. Investig. Rep., 76-13, 61 S., Washington, D.C.
- RANK, D. (1993): Das österreichische Niederschlagsisotopenmeßnetz.- Hydrographischer Dienst in Österrreich, Mitt.-bl., Hft. 70, 72-76, 3 Abb., Wien.
- RANK, D. & SCHROLL, Erich (1987): Tritium- und <sup>18</sup>O-Analysen an Wasserproben aus den Gebieten Kobernausserwald und Mollner Becken (O.Ö.),- Unveröff, Ber. d. Bundesversuchs- und Forschungsanstalt Arsenal, 4 Blatt, Wien (16.12.1987).
- ROSSUM, J. R. (1975): Checking the Accuracy of Water Analyses through the Use of Conductivity.- J. Am. Water Works Assoc., 67, 204-206, 3 Tab.
- ROZANSKI, K., ARAGUÁS-ARAGUÁS, L. & GONFIANTINI, R. (1993): Isotopic patterns in modern global precipitation.- In: Continental Isotope Indicators of Climate. American Geophysical Union Monograph.
- SCHEIDLEDER, A., HERLICSKA, H., RAJNER, V. & RANK, D. (1994): Tritiummeßnetz Österreich. Jahresbericht 1993.- Reports UBA-94-109, 13 S., Wien (Umweltbundesamt).

- SCHEIDLEDER, A., RAJNER, V. & RANK, D. (1996): Tritiummeßnetz Österreich. Jahresbericht 1994.- Reports UBA-96-128, 16 S., Wien (Umweltbundesamt).
- SCHEIDLEDER, A., RANK, D., RAJNER, V. & TESCH, R.(1998): Tritiummeßnetz Österreich, Jahresbericht 1995 und 1996.- Reports R 148, 31 S., Wien (Umweltbundesamt).
- SEEBURGER, I. & KÄSS, W. (1989): Redoxpotentialmessungen im Grundwasser.- DVWK-Schriften, 84, 3-118, Hamburg/Berlin (Paul Parey).
- SIGG, L. & STUMM, W. (1997): Aquatische Chemie. 3. Aufl., Zürich (VdF).
- SIGRIST, W. (1975): Verwerung neuester Erkenntnisse in der Trübungsmessung dargestellt am Beispiel des SIGRIST-Photometers.- Vom Wasser, 44, 188-201, Weinheim (VCH).
- TOCKNER, K. (1996): Schwebstoffe und organische Kohlenstoffverbindungen in ausgewählten Quellen des Nationalparkgebietes "Nördliche Kalkalpen".- Endbericht Pr. 1603-7.6/95, 29 S., Anh., Zürich.
- TRUESDELL, A. H. & JONES, B. F. (1974): WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters.- J. Res. U.S. Geol. Survey, 2, 233-248, Washington, D.C.
- ZÖTL, J. (1970): Zwischenbericht über die im Jahre 1970 durchgeführten karsthydrologischen Untersuchungen im weiteren Bereich des Großspeicherprojektes Molln und gutachtliche Stellungnahme zu den bisher vorliegenden Ergebnissen.- 12 S., 5 Beil., Graz 12.12.1970.
- ZÖTL, J. (1972): Ergänzungsbericht zur Auswertung der 1969/70 durchgeführten Isotopenmessungen an Wässern im weiteren Bereich des Großspeicherprojektes.- 12 S., 8 Beil., Graz 7.8.1972.